

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-083683

(43)Date of publication of application : 22.03.2002

(51)Int.Cl.

H05B 33/14  
C08G 61/02  
C09K 11/06

(21)Application number : 2001-176991

(71)Applicant : EASTMAN KODAK CO

(22)Date of filing : 12.06.2001

(72)Inventor : SHI JIANMIN  
ZHENG SHIYING

(30)Priority

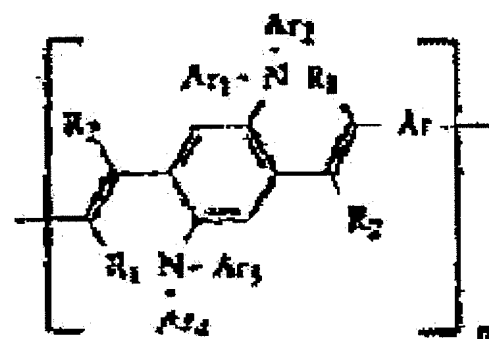
Priority number : 2000 593127    Priority date : 13.06.2000    Priority country : US

## (54) ELECTROLUMINESCENT DEVICE

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an electroluminescent device, having many kinds of energy band gaps and wide coloring range.

**SOLUTION:** The electroluminescent device is constituted of an anode, a cathode, and an included macromolecule light emitting material arranged between the anode and the cathode. The macromolecule light emitting material contains allyl amine moiety and is expressed by a constitutional formula shown in the molecular formula. In the formula, R1 and R2 independently respectively express hydrogen, alkyl group of from 1 to 24 carbon atoms, allyl group or substituted allyl group of from 6 to 40 carbon atoms, heteroaryl group or substituted heteroaryl group with 4 to 40 carbons, or a cyano group. Ar1, Ar2, Ar3, Ar4, and Ar independently respectively express aryl or substituted aryl group with 6 to 40 carbon, heteroaryl or substituted heteroaryl group, or combinations thereof.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-83683

(P2002-83683A)

(43)公開日 平成14年3月22日(2002.3.22)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B 3 K 0 0 7
C 0 8 G 61/02		C 0 8 G 61/02	4 J 0 3 2
C 0 9 K 11/06	6 8 0	C 0 9 K 11/06	6 8 0

審査請求 未請求 請求項の数3 O L 外国語出願 (全 88 頁)

(21)出願番号 特願2001-176991(P2001-176991)

(22)出願日 平成13年6月12日(2001.6.12)

(31)優先権主張番号 09/593127

(32)優先日 平成12年6月13日(2000.6.13)

(33)優先権主張国 米国 (US)

(71)出願人 590000846

イーストマン コダック カンパニー  
アメリカ合衆国, ニューヨーク14650, ロ  
チェスター, ステイト ストリート343

(72)発明者 チャンミン シー

アメリカ合衆国, ニューヨーク 14580,  
ウエブスター, グロース ポイント 34

(72)発明者 シイン チェン

アメリカ合衆国, ニューヨーク 14612,  
ロチェスター, スパニッシュ トレイル  
132

(74)代理人 100077517

弁理士 石田 敬 (外4名)

最終頁に続く

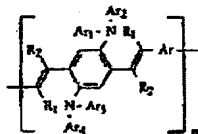
(54)【発明の名称】 電界発光デバイス

(57)【要約】 (修正有)

合せを表す。

【課題】 エネルギーバンドギャップの種類が多く発色範囲が広い電界発光デバイスを提供すること。

【解決手段】 アノード、カソード及び、当該アノードと当該カソードとの間に配置された高分子発光材料を含んで成り、当該高分子発光材料がアリーールアミン部分を有し下記構造式で表される電界発光デバイス。

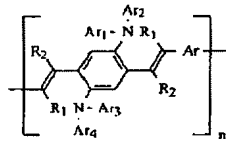


上式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、各々独立に、水素、炭素原子数1～24のアルキル基、炭素原子数6～40のアリーールもしくは置換アリーール基、炭素原子数4～40のヘテロアリーールもしくは置換ヘテロアリーール基、又はシアノ基を表し、そしてAr<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>、Ar<sub>3</sub>、Ar<sub>4</sub>及びArは、各々独立に、炭素原子数6～40のアリーールもしくは置換アリーール基、炭素原子数4～40のヘテロアリーールもしくは置換ヘテロアリーール基、又はこれらの組

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アノード、カソード及び、当該アノードと当該カソードとの間に配置された高分子発光材料を含んで成り、当該高分子発光材料がアリールアミン部分を有し下記構造式で表されることを特徴とする電界発光デバイス。

## 【化 1】

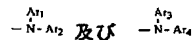


(上式中、

R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、各々独立に、水素、炭素原子数1～24のアルキル基、炭素原子数6～40のアリールもしくは置換アリール基、炭素原子数4～40のヘテロアリールもしくは置換ヘテロアリール基、又はシアノ基を表し、そしてAr<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>、Ar<sub>3</sub>、Ar<sub>4</sub>及びArは、各々独立に、炭素原子数6～40のアリールもしくは置換アリール基、炭素原子数4～40のヘテロアリールもしくは置換ヘテロアリール基、又はこれらの組合せを表す。)

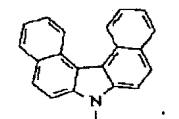
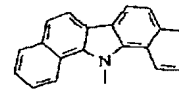
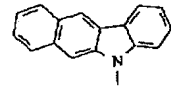
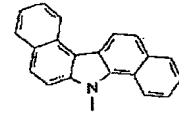
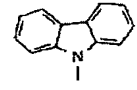
【請求項 2】 Ar<sub>1</sub>とAr<sub>2</sub>とが化学結合で連結して第一基を形成し、またAr<sub>3</sub>とAr<sub>4</sub>とが化学結合で連結して第二基を形成し、当該第一基及び第二基が、それぞれ下記式：

## 【化 2】

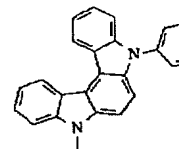


が下記のカルバゾール又はカルバゾール誘導体を含むものとして表される、請求項 1 に記載の電界発光デバイス。

## 【化 3】

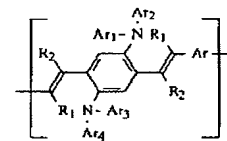


； 又は



【請求項 3】 アノード、カソード及び、当該アノードと当該カソードとの間に配置された高分子発光材料を含んで成り、当該高分子発光材料が一種以上の蛍光色素その他の発光材料でドーブされており、当該高分子発光材料がアリールアミン部分を有し下記構造式で表されることを特徴とする電界発光デバイス。

## 【化 4】



(上式中、

R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、各々独立に、水素、炭素原子数1～24のアルキル基、炭素原子数6～40のアリールもしくは置換アリール基、炭素原子数4～40のヘテロアリールもしくは置換ヘテロアリール基、又はシアノ基を表し、そしてAr<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>、Ar<sub>3</sub>、Ar<sub>4</sub>及びArは、各々独立に、炭素原子数6～40のアリールもしくは置換アリール基、炭素原子数4～40のヘテロアリール

ルもしくは置換ヘテロアリール基、又はこれらの組合せを表す。)

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アリールアミン系高分子を有する電界発光(EL)デバイスに関する。

##### 【0002】

【従来の技術】発光ダイオード(LED)のような電界発光(EL)デバイスは、電界印加時に光を放出する光電子デバイスである。LEDの製造には、高分子及び小分子の双方を含む有機材料が用いられている。このような材料から製造されるLEDには、製造が簡素化される、動作電圧が低い、大面積フルカラーディスプレイの製造が可能である、等、他の技術よりも有利な点がいくつかある。一般に有機高分子は、特に大面積ELディスプレイを製造する場合、小分子よりもプロセス上顕著に有利な利点を提供する。これは、高分子フィルムが溶液流延により容易に形成できるからである。

【0003】1990年に初めてポリ(フェニルビニレン)(PPV)のような共役高分子がBurroughesらによってEL材料として導入された(Burroughes, J.H., Nature 1990, 347, 539-41)。他の共役高分子には、ポリジアルキルフルオレン(PF)(Ohmori, Y. et al., Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 1991, 20, L1941-L1943)、ポリ(p-フェニレン)(PPP)(Grem, G. et al., Adv. Mater. 1992, 4, 36-7)、及びポリ(チオフェン)がある。しかしながら、PPVとその誘導体が、LED、フォトダイオード、有機トランジスタ、固体レーザー材料をはじめとする各種分野における潜在的応用性が高いため、最も研究された共役高分子の一種になっている。LED用途において、アルコキシ置換型PPVのような電子供与体は、その未置換型よりも高い効率を示す。アミン基はアルコキシ基よりも強い電子供与体であるため、アミノ置換型PPVを調製してアミノ基のLED効率に与える効果の調査も行われている。しかしながら、PPVの置換基としてはジアルキルアミンしか導入されていない(Stenger-Smith, J.D. et al., Macromolecules, 1998, 31, 7566-7569)。ジアルキルアミノ基は酸化を受けやすいことが知られている。

##### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高分子ELデバイスに有用な発光高分子材料を提供することにある。本発明の別の目的は、エネルギーバンドギャップの種類が多く発色範囲が広い発光高分子を提供することにある。

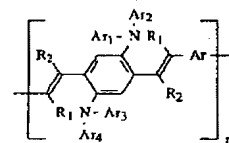
##### 【0005】

【課題を解決するための手段】上記目的は、アノード、カソード及び、当該アノードと当該カソードとの間に配置された高分子発光材料を含んで成り、当該高分子発光材料がアリールアミン部分を有し下記構造式で表される

ことを特徴とする電界発光デバイスにおいて達成される。

##### 【0006】

##### 【化5】



【0007】上式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、各々独立に、水素、炭素原子数1~24のアルキル基、炭素原子数6~40のアリールもしくは置換アリール基、炭素原子数4~40のヘテロアリールもしくは置換ヘテロアリール基、又はシアノ基を表し、そしてAr<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>、Ar<sub>3</sub>、Ar<sub>4</sub>及びArは、各々独立に、炭素原子数6~40のアリールもしくは置換アリール基、炭素原子数4~40のヘテロアリールもしくは置換ヘテロアリール基、又はこれらの組合せを表す。

【0008】本発明は、溶解度、効率及び安定性が良好であることをはじめとするいくつかの利点を有する発光材料を提供する。当該高分子の発色は、所望のAr基を組み込むことにより、容易に調節することができる。さらに、他の電子光学特性についても、Ar基によって調節することができる。

##### 【0009】

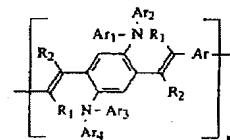
【発明の実施の形態】本発明は、溶解度、効率及び安定性が良好であるアリールアミン部分を含む発光性ポリマーを提供する。有機発光デバイスにおける正孔輸送材料としてのアリールアミンは、その正孔輸送移動性、化学的安定性及び電子的安定性が高いことから、集中的に検討されていた。アリールアミン部分は強力な電子供与体であり、発光性ポリマーの正孔注入・輸送移動性を向上させるであろう。さらに、発光性ポリマーにアリールアミン部分を導入することにより、溶解度を高め、ポリマー導電性を向上させ、しかもポリマーの感酸化性を調整することができる。発光性ポリマーにArを導入することにより、以下の特徴が得られる。

- 1) 電子-正孔注入と電荷担体再結合とのバランスを改良することによりEL効率が高くなる。
- 2) ポリマーの溶解度がさらに高くなる。
- 3) ポリマーの発光色が調整される。

本発明は、アリールアミン部分を有し下記構造式で表される発光性ポリマーを提供する。

##### 【0010】

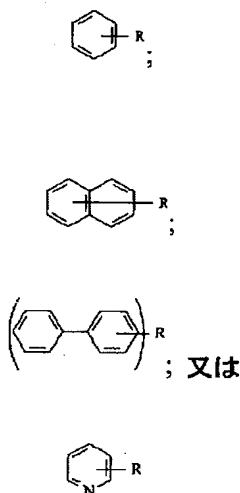
##### 【化6】



【0011】上式中、 $R_1$ 及び $R_2$ は、各々独立に、水素、炭素原子数1～24のアルキル基、炭素原子数6～28のアリールもしくは置換アリール基、炭素原子数4～40のヘテロアリールもしくは置換ヘテロアリール基、又はシアノ基を表す。 $R_1$ 及び $R_2$ は水素又はシアノ基であることが好ましい。 $Ar_1$ 、 $Ar_2$ 、 $Ar_3$ 、 $Ar_4$ 及び $Ar$ は、各々独立に、炭素原子数6～40のアリールもしくは置換アリール基を表すか、または $Ar_1$ 、 $Ar_2$ 、 $Ar_3$ 、 $Ar_4$ 及び $Ar$ は、各々独立に、炭素原子数4～40のヘテロアリールもしくは置換ヘテロアリール基を表す。例えば、 $Ar_1$ 、 $Ar_2$ 、 $Ar_3$ 及び $Ar_4$ は、以下を表す。

【0012】

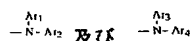
【化7】



【0013】上式中、 $R$ は置換基であって、水素、炭素原子数1～24のアルキル基、炭素原子数6～28のアリールもしくは置換アリール基、炭素原子数4～40のヘテロアリールもしくは置換ヘテロアリール基、シアノ基、ニトロ基、塩素原子、臭素原子又はフッ素原子であることができる。また、 $Ar_1$ と $Ar_2$ 、 $Ar_3$ と $Ar_4$ が化学結合を介して連結すること、そして $Ar_1$ と $Ar_2$ を合わせ、 $Ar_3$ と $Ar_4$ を合わせ、12～40個の炭素原子を含有することも可能である。例えば、 $Ar_1$ と $Ar_2$ とが化学結合で連結して第一基を形成し、また $Ar_3$ と $Ar_4$ とが化学結合で連結して第二基を形成し、当該第一基及び第二基が、それぞれ下記式：

【0014】

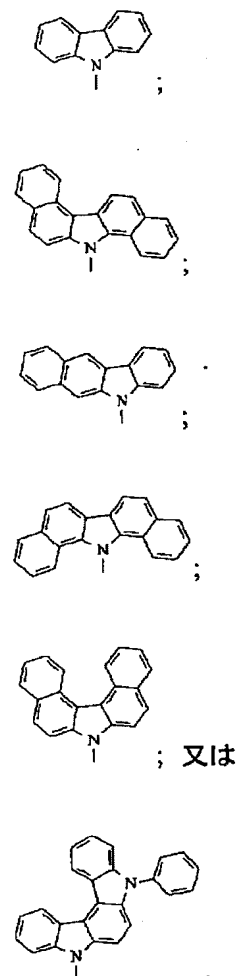
【化8】



【0015】が下記のカルバゾール又はカルバゾール誘導体を含むものとして表される。

【0016】

【化9】

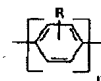


【0017】 $Ar$ は下記のグループを表す。

【0018】

【化10】

グループ1：

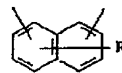


【0019】上式中、 $R$ は置換基であって、水素、炭素原子数1～24のアルキル基、炭素原子数6～28のアリールもしくは置換アリール基、炭素原子数4～40のヘテロアリールもしくは置換ヘテロアリール基、シアノ基、ニトロ基、塩素原子、臭素原子又はフッ素原子であることができ、そして $m$ は1～3の整数である。下記グループ2～24中、 $R$ はグループ1における置換基と同一である。

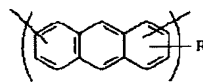
【0020】

【化11】

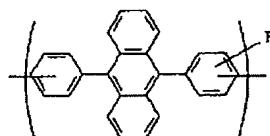
グループ 2 :



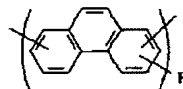
グループ 3 :



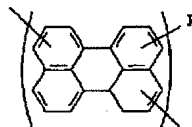
グループ 4 :



グループ 5 :



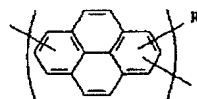
グループ 6 :



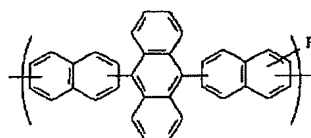
【0021】

【化12】

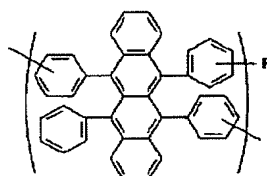
グループ7 :



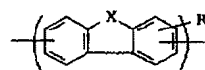
グループ8 :



グループ9 :



グループ10 :

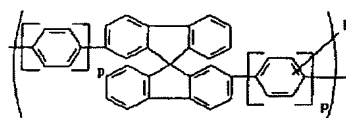


式中、XはO原子又はS原子である。

【化13】

【0022】

グループ11 :

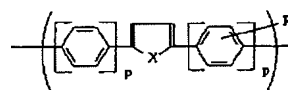


式中、pは0～2の整数である。

【化14】

【0023】

グループ12 :



式中、XはO原子又はS原子であり、pは0～2の整数である。

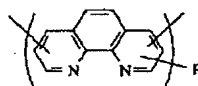
【0024】

【化15】

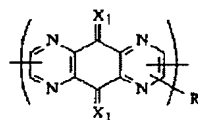
グループ 13 :



グループ 14 :



グループ 15 :

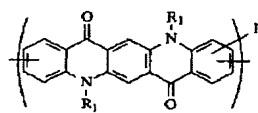


式中、 $X_1$ はO原子又は2個のシアノ基である。

【0025】

【化16】

グループ 16 :



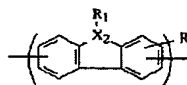
式中、 $R_1$ は置換基であって、水素、炭素原子数1~24のアルキル基、炭素原子数6~28のアリールもしくは置換アリール基、又は炭素原子数4~40のヘテロアリールもしくは置換ヘテロアリール基であることができ

グループ 17 :

る。

【0026】

【化17】

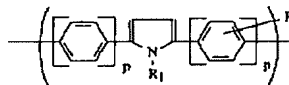


式中、 $R_1$ は上記定義と同一であり、 $X_2$ は窒素原子又は炭素原子である。

【0027】

【化18】

グループ 18 :



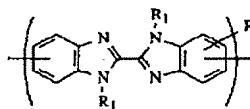
式中、 $R_1$ は上記定義と同一であり、 $p$ は0~2の整数である。

【0028】

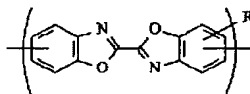
【化19】



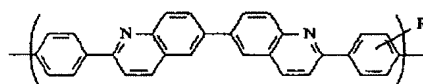
グループ19:



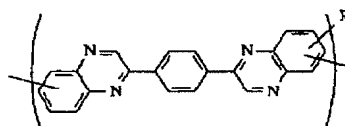
グループ20:



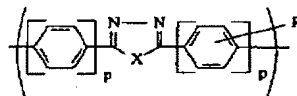
グループ21:



グループ22:



グループ23:

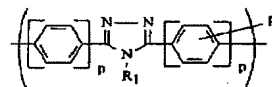


式中、XはO原子又はS原子であり、pは0～2の整数である。

【0029】

【化20】

グループ24:

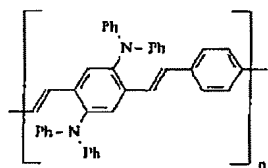


式中、R1は上記定義と同一であり、pは0～2の整数である。

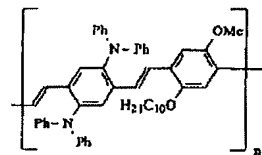
【0030】下記の分子構造体は、本発明の要件を満たす好適なポリマーの具体例を構成するものである。

【0031】

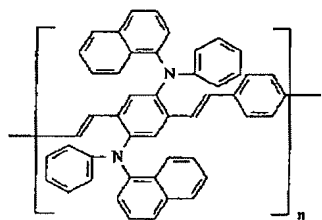
【化21】



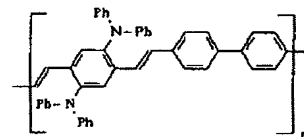
ポリマー１



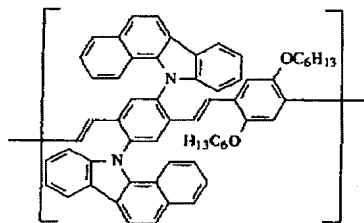
ポリマー４



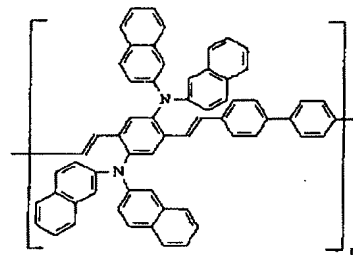
ポリマー２



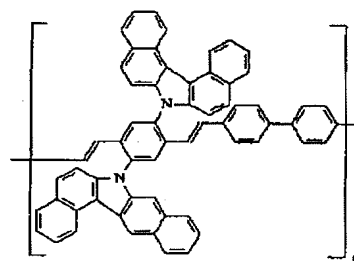
ポリマー５



ポリマー３



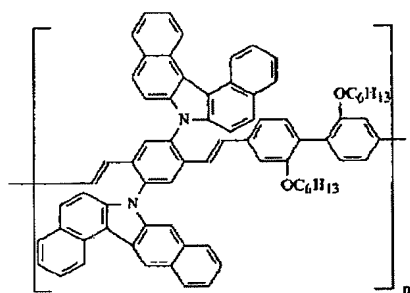
ポリマー６



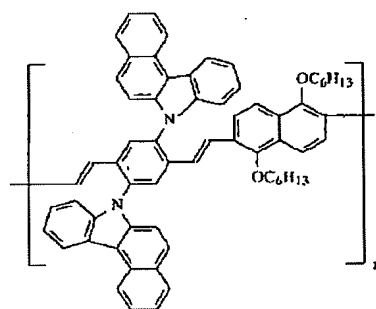
ポリマー７

【化２２】

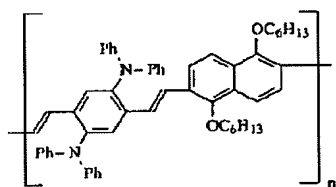
【化２３】



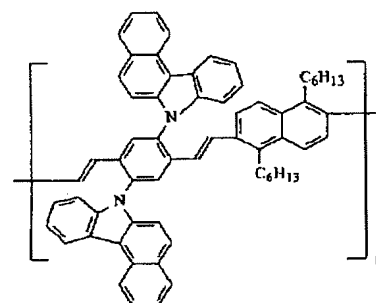
ポリマー 8



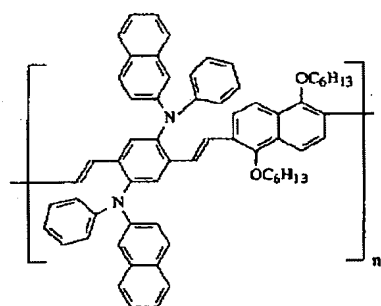
ポリマー 11



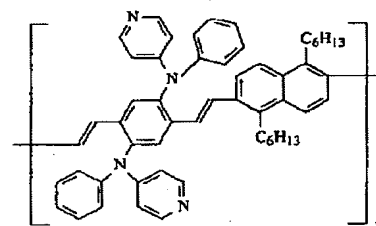
ポリマー 9



ポリマー 12



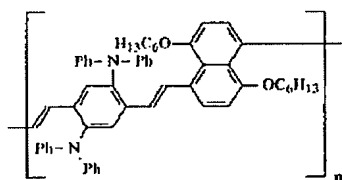
ポリマー 10



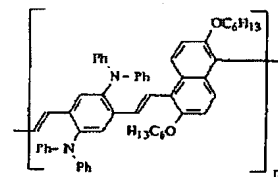
ポリマー 13

【化 24】

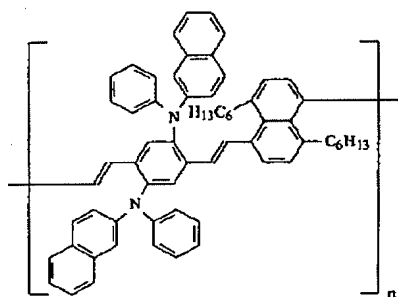
【化 25】



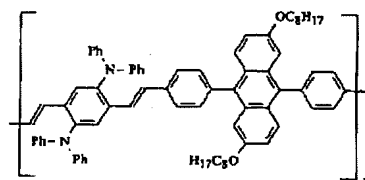
ポリマー 14



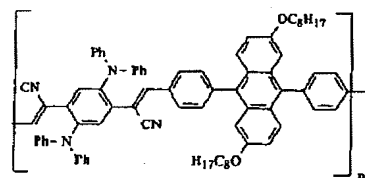
ポリマー 17



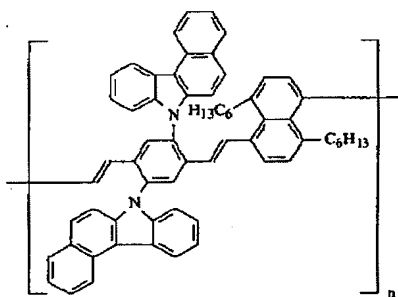
ポリマー 15



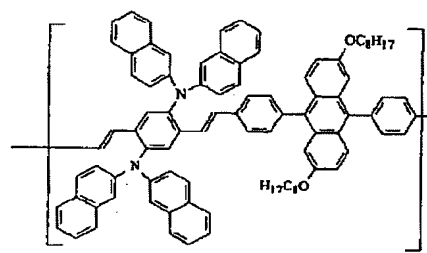
ポリマー 18



ポリマー 19



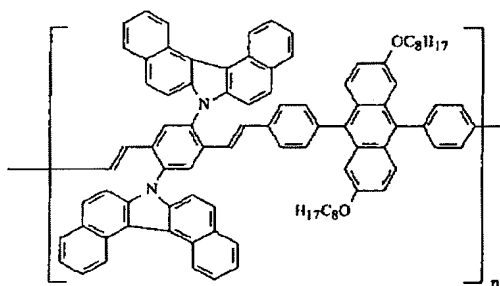
ポリマー 16



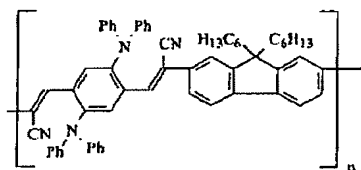
ポリマー 20

【化 26】

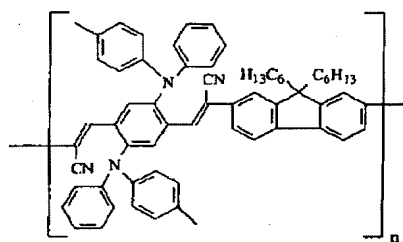
【化 27】



ポリマー 21

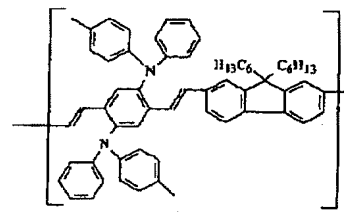


ポリマー 22

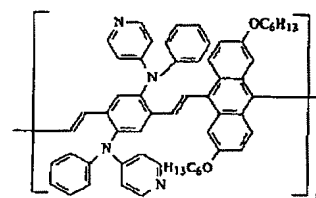


ポリマー 23

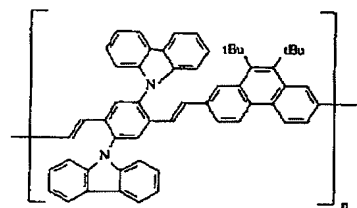
【化28】



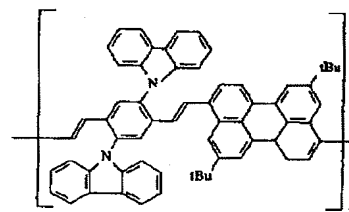
ポリマー 24



ポリマー 25

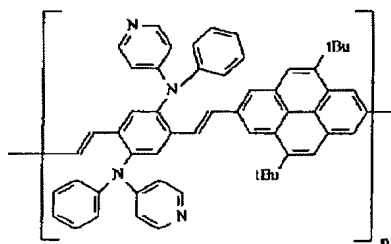


ポリマー 26

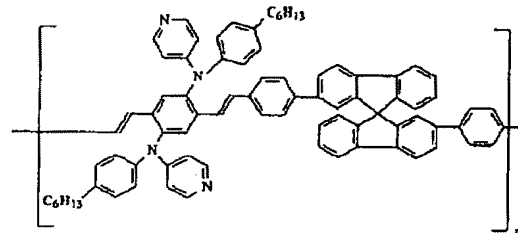


ポリマー 27

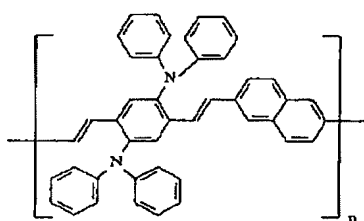
【化29】



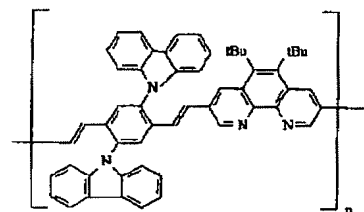
ポリマー29



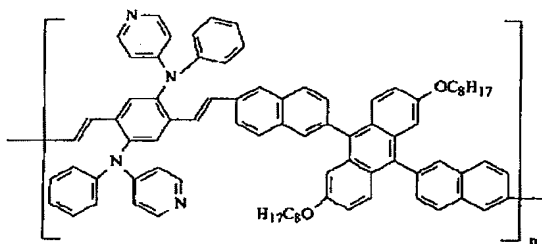
ポリマー32



ポリマー30

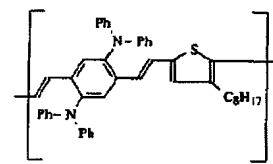


ポリマー33

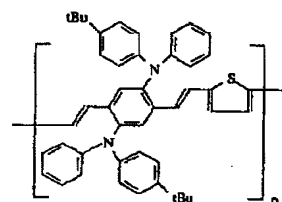


ポリマー31

【化30】



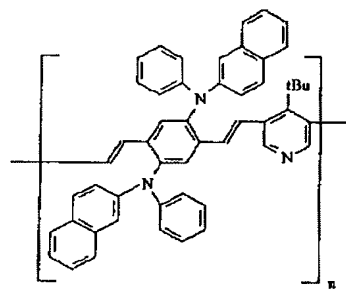
ポリマー34



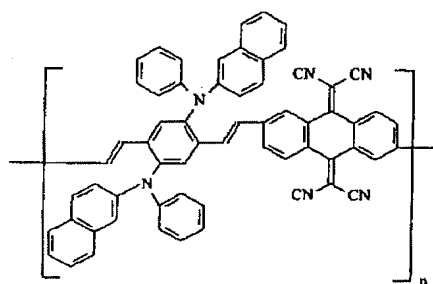
ポリマー35

【化31】

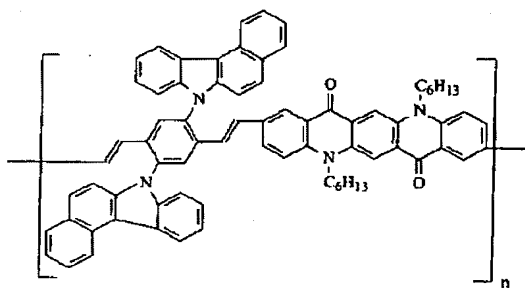
## 【化 32】



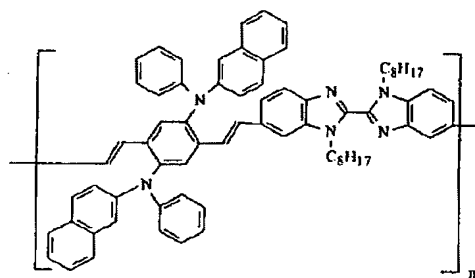
ポリマー 36



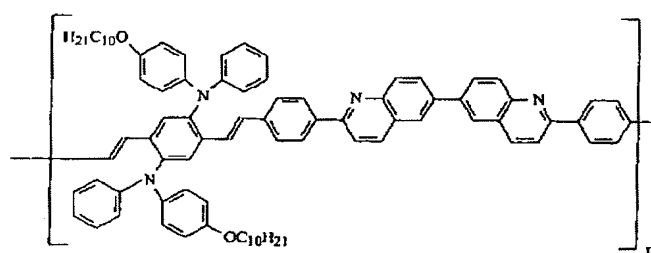
ポリマー 37



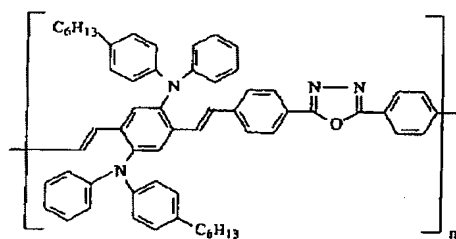
ポリマー 38



ポリマー 39

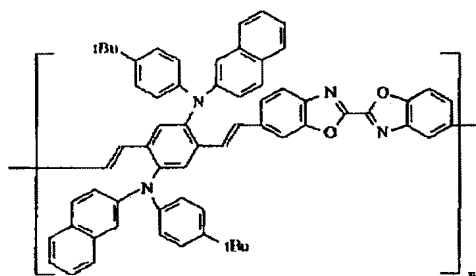


ポリマー 40

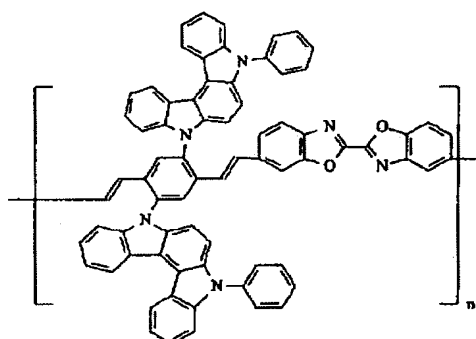


ポリマー 41

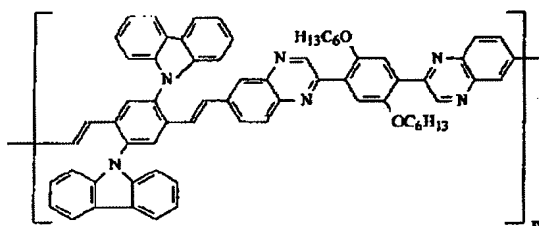




ポリマー４２

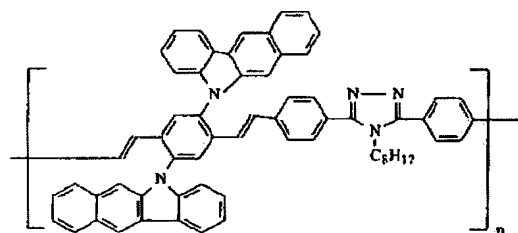


ポリマー４３

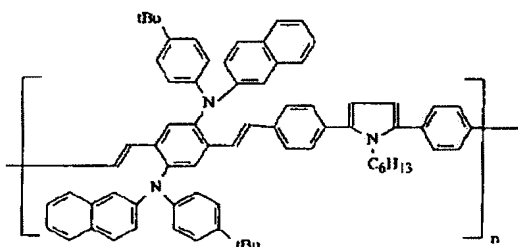


ポリマー４４

【化３４】



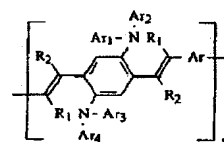
ポリマー４５



ポリマー４６

【００３２】式：

【化３５】



において、Arは、上記基の一つであっても、二以上の組合せであってもよい。具体的分子構造は、上記構造体のいずれを組み合わせたものであってもよい。

【００３３】本発明で使用される得られたポリマーの合成法及び分子量は例示にすぎない。当該ポリマーは縮重合、例えば、Wittig反応、Horner-Emmons反応、Knoevenagel縮合、Heck反応又は前駆体法(Science, 1995, 269, 376)により合成することができるが、Horner-Emmons反応又はKnoevenagel反応によることが好ましい。本発明により、上記ポリマーは、芳香族ジカルボキシアルデヒドとジホスフェートの間のHorner-Emmons反応によって、又は、芳香族ジカルボキシアルデヒドとジシアノ化合物をカリウムt-ブトキシドもしくはナトリウムヒドリドのような強塩基の存在下で使用するKnoevenagel反応によって合成された。ポリマーの合成経路及びモノマーをスキーム１～６に示す。

【００３４】図１に、有機ELデバイスの構築に用いられる基本構造を示す。これは正孔輸送層３０と電子輸送層４０とを含む二層構造である。電子輸送層４０は、電界発光が発生する発光層でもある。これらを合わせてEL媒体５０が形成される。アノード層２０は正孔輸送層３０に隣接し、そしてカソード６０は電子輸送層４０に

隣接する。基板は層 10 である。この図は例示にすぎず、個々の層厚は、実際の厚さに比例して図示したものではない。

【0035】図 2 に別の EL デバイス構成を示す。これは二層構造の改変型である。EL 媒体は、正孔輸送層と電子輸送層との間に発光層を含む。この発光層が、電界発光が発生する層である。このように、層 300 は正孔輸送層であり、層 400 は発光層であり、層 500 は電子輸送層であり、そしてこれらを合わせて電界発光媒体 600 が形成される。層 200 はアノードであり、層 700 はカソードである。基板は層 100 である。この図は例示にすぎず、個々の層厚は、実際の厚さに比例して図示したものではない。

【0036】二層型 EL デバイスは、高い発光効率と低い動作電圧を提供する基本構造である。デバイス性能を向上した代わりとなる EL デバイス構造体が例証されている。これらの代わりとなる構造体には、基本二層構造に加えて、A) 譲受人共通の米国特許第 4, 356, 429 号に記載されている正孔注入層、B) 譲受人共通の米国特許第 5, 776, 622 号に記載されているアルカリ又はハロゲン化アルカリによるカソード変性、C) 譲受人共通の米国特許出願第 09/191, 705 号に記載されているプラズマ付着フルオロカーボンによるアノード変性、及び D) 譲受人共通の米国特許第 4, 769, 292 号に記載されている正孔輸送層と電子輸送層との間に挿入されたドーパ型発光層、のような特徴が含まれる。

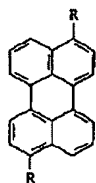
【0037】図 3 に EL デバイスの代わりとなる別の構成を示す。これは、発光層 3000 を含む単一層構造をアノード 2000 とカソード 4000 との間に挟み込んだものである。発光層 3000 は電荷運搬層としても作用する。このように、単一層 3000 は電界発光媒体である。基板は層 1000 である。この図は例示にすぎず、個々の層厚は、実際の厚さに比例して図示したものではない。

【0038】本発明の好適な EL デバイス構造は、アノードと、カソードと、電界発光媒体の単層とを含む単一層構造である。この電界発光層は発光層であり、そして電子と正孔を輸送することもできる。この層の主機能は、電界発光のための効率的な発光中心を提供することである。この層は、上記ポリマーの一種、もしくは二種以上のポリマーによるブレンド、又は一種以上の蛍光色素 (FD) その他の発光材料をドーパしたポリマー、を含むことができる。蛍光色素は、通常、ホストポリマーの 2~3 モル%以下程度の量で存在し、それで十分に EL 発光が蛍光色素主体のものになる。この方法を用いると、高効率 EL デバイスを構築することができる。同時に、発光波長の異なる蛍光色素を使用することで、EL デバイスの色を調整することができる。複数の蛍光色素による混合物を使用することにより、個々の蛍光色素に

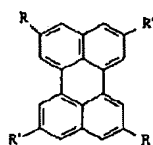
よるスペクトルを組み合わせた EL 色特性が得られる。このようなドーパント計画については、譲受人共通の米国特許第 4, 769, 292 号に EL デバイスについて相当詳しく記載されている。ホスト材料中に存在した時に発光色相を変更することができるドーパントとして蛍光色素を選定する場合に重要な基準は、エネルギーバンドギャップの比較である。ホスト材料からドーパント分子へエネルギーを効率よく伝達させるために必要な条件は、ドーパントのエネルギーギャップがホストポリマーのそれよりも小さいことである。発光層におけるドーパントとして使用するのに好適な蛍光色素として、クマリン、スチルベン、ジスチリスチルベン、アントラセン誘導体、テトラセン、ペリレン、ローダミン及びアリールアミンが挙げられるが、これらに限定はされない。以下、EL デバイスにおける発光層に好適な蛍光色素の分子構造を示す。

【0039】

【化 36】

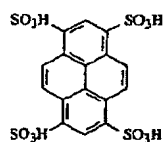


FD 1 R=H

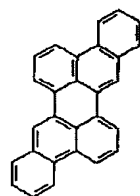
FD 2 R=CO<sub>2</sub>Pr-i

FD 3 R=H, R'=t-Bu

FD 4 R=R'=t-Bu

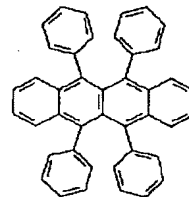


FD 5



FD 6

【化 37】



FD 7

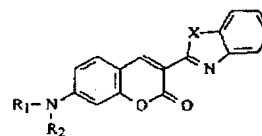


FD 8 R=H

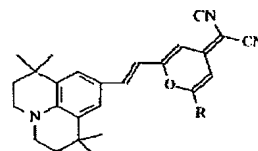
FD 9 R=Me

FD 10 R=Pr-i

FD 11 R=2-エチルヘキシル

FD 12 R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=Me, X=OFD 13 R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=ヘキシル, X=OFD 14 R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=フェニル, X=OFD 15 R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=Me, X=SFD 16 R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=ヘキシル, X=SFD 17 R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=フェニル, X=S

【化 38】



FD 18 R=n-ヘキシル

FD 19 R=フェニル

【0040】上記ポリマーは、ポリマー溶液をスピニング又はインクジェット印刷することにより、高品質透明薄膜として付着させることができる。スピニング法で層3000を形成することが好ましく、また電界発光媒体の単一層として一種のみのポリマーを付着させることが好ましい。

【0041】フルオロカーボンで変性したアノードを形成するのに好適な材料については、譲受人共通の米国特許出願第09/191,705号に記載されている。本発明のELデバイスのカソードを形成するのに好適な材料は、米国特許第5,429,884号及び譲受人共通の米国特許第5,776,622号に記載されているMg、Li又はこれらの合金である。

【0042】

【実施例】本発明とその利点を、以下の具体例によってさらに説明する。

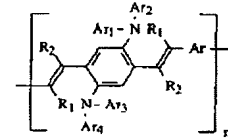
モノマーの合成

本発明に用いられるモノマーは例示にすぎない。使用するモノマーは、得られるポリマーが下記一般式を満たす

限り、任意のものでよい。

【0043】

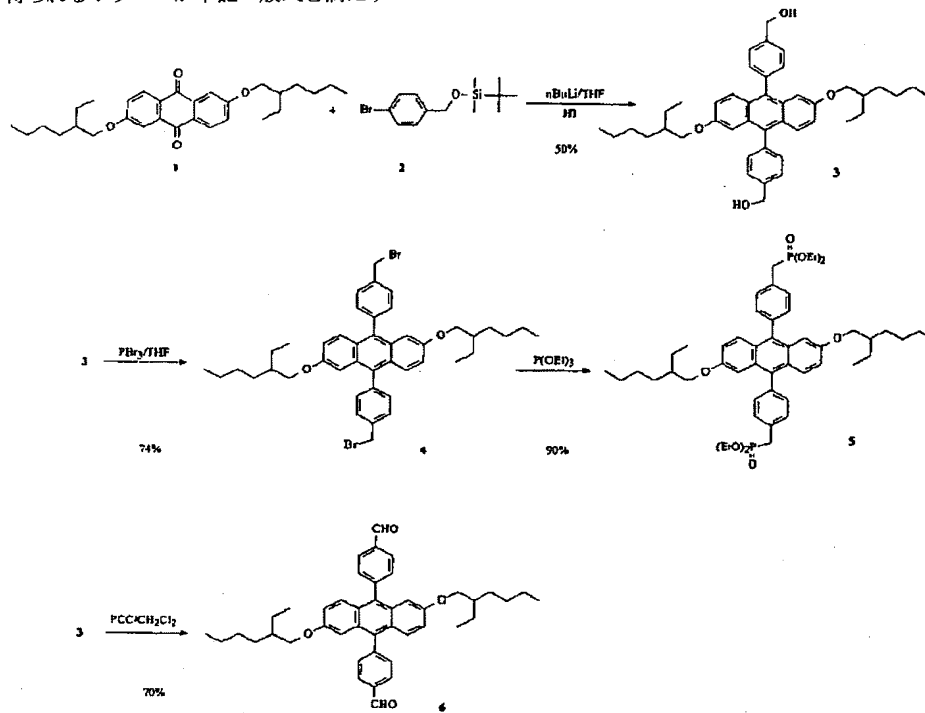
【化39】



【0044】典型的なモノマー及びポリマーの合成をスキーム1～6に示す。

【0045】

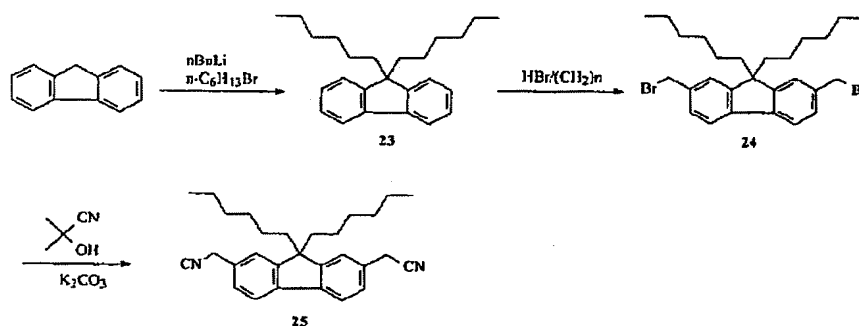
【化40】



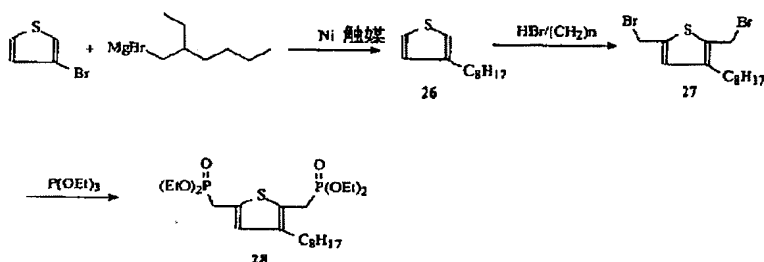
スキーム1

【化41】

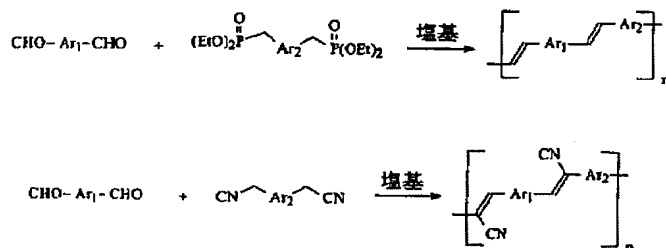




スキーム 4



スキーム 5



スキーム 6

【0046】例1：2, 6-ビス(2-エチルヘキシルオキシ)アントラキノンの合成

2, 6-ジヒドロキシアントラキノン(100.0g、0.42モル)と2-エチルヘキシルブロミド(165.0g、0.86モル)を1LのDMFに溶かした。この溶液に、無水 $K_2CO_3$ (120.0g、0.87モル)を添加した。反応を一晩中90℃に加熱した。D

MFの大部分を除去し、500mLの水を添加した。反応をエーテルで抽出し(3×400mL)、ブラインで洗浄し(1×200mL)、そして $MgSO_4$ で乾燥させた。溶媒を除去し、その粗生成物をメタノールから再結晶したところ、黄色い粉末状生成物125.21g(収率65%)が得られた。

【数1】

<sup>1</sup>H NMR

(CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 0.92-0.98 (m, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.34-1.54 (m, 16H), 1.75-1.81 (m, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)), 4.02 (d, J = 5.5 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 7.19 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.70 (s, 2H), 8.19 (d, J = 8.5 Hz, 2H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): 11.12, 14.06, 23.04, 23.88, 29.08, 30.51, 39.34, 71.34, 110.64, 120.84, 127.00, 129.62, 135.88, 164.29, 182.27. M.p. 49-51 °C; FD-MS: m/z 464 (M<sup>+</sup>).

【0047】例2: 4-ブロモ-2-*t*-ブチルジメチルシリルオキシメチルベンゼン (化合物2) の合成  
1 Lの丸底フラスコに、4-ブロモベンジルアルコール (100.0 g, 0.53 mol)、イミダゾール (91.0 g, 1.34 mol)、*t*-ブチルジメチルシリルクロリド (TBDMSCl) (96.5 g, 0.64 mol) 及び100 mLのDMFを添加した。反応混合物

を窒素下、室温において一晩中攪拌した。反応を水に注ぎ込み、エーテルで3回抽出し、有機相を一緒にして水で3回洗浄し、そしてMgSO<sub>4</sub>で乾燥させた。溶媒を除去した後、生成物を明黄色液体として154 g (収率62%) 得た。

## 【数2】

<sup>1</sup>H

NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 0.07 (s, 9H), 0.91 (s, 6H), 4.65 (s, 2H), 7.17 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.42 (s, J = 8.3 Hz, 2H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): -1.71, 21.93, 29.48, 67.89, 124.13, 131.27, 134.82, 144.02; FD-MS: m/z 301 (M<sup>+</sup>).

【0048】例3: 2, 6-ビス (2-エチルヘキシルオキシ) -9, 10-ジ (4-ヒドロキシメチルフェニル) アントラセン (化合物3) の合成  
化合物2 (67.2 g, 0.22 mol) を300 mLの無水THFに溶かし、-78°Cに冷却した。この溶液に、*n*-BuLi (2.5Mヘキサン溶液、86 mL, 0.22 mol) を、温度が-60°Cより低く維持されるようにゆっくりと添加した。添加後、その橙黄色溶液を-78°Cで1時間攪拌した。化合物1 (30.0 g, 0.065 mol) を200 mLの無水THFに溶かし、上記冷却溶液に滴下した。TLC分析が反応の完了を示した。反応を徐々に温め、HI溶液 (57%水溶液、1

45 g, 0.65 mol) をゆっくり添加して反応を停止させると共にTBDMSC基を脱保護した。濃褐色の反応を10分間加熱還流させ、そして溶媒の大部分を減圧下で除去した。次いで、反応混合物を塩化メチレンで3回抽出した。有機相を一緒にして飽和メタ重亜硫酸溶液、水及びブラインで洗浄し、そしてMgSO<sub>4</sub>で乾燥させた。粗生成物が褐色の粘性油として得られ、これをシリカゲルのカラムクロマトグラフィーで溶離液に20:80エーテル:ヘキサンを用いて精製した。純粋な生成物が明緑黄色固体として20.2 g (収率48%) 得られた。

## 【数3】

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 0.82-

0.89 (m, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.26-1.43 (m, 16H), 1.60-1.66 (m, 2H), 1.85 (s, br, 2H, OH), 3.72 (d, J = 5.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.89 (s, 4H, ベンジック), 6.84 (d, J = 2.0 Hz, 2H), 7.00 (dd, J<sub>1</sub> = 9.3 Hz, J<sub>2</sub> = 2.2 Hz, 2H), 7.47 (d, J = 7.9 Hz, 4H, 7xニル環), 7.52 (d, J = 9.7 Hz, 2H), 7.61 (d, J = 7.8 Hz, 4H, 7xニル環); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): 11.17, 14.03, 23.00, 23.89, 29.08, 30.64, 39.16, 65.37, 70.17, 103.90, 120.07, 126.98, 127.13, 128.07, 129.56, 131.46, 134.74, 138.95, 139.85, 155.71; M.p. 110-112 °C; FD-MS: m/z 646 (M<sup>+</sup>).

【0049】例4: 2, 6-ビス (2-エチルヘキシルオキシ) -9, 10-ジ (4-ブromoメチルフェニル) アントラセン (化合物4) の合成  
化合物3 (4.40 g, 6.8ミリモル) を25 mLの無水THFに溶かし、0°Cに冷却した。PBr<sub>3</sub> (1.3 mL, 17ミリモル) を滴下した。反応を室温で一晩中攪拌した後、水で停止させ、塩化メチレンで抽出し

た。有機相を一緒にしてブラインで洗浄し、MgSO<sub>4</sub>で乾燥させた。粗生成物をシリカゲルのカラムクロマトグラフィーで溶離液に15:85CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:ヘキサンを用いて精製したところ、3.90 gの黄色結晶 (収率74%) が得られた。

## 【数4】

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm):

0.82-0.88 (m, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.23-1.42 (m, 16H), 1.61-1.69 (m, 2H), 3.71 (d, J = 5.7 Hz, OCH<sub>2</sub>), 4.67 (s, 4H, ベンジリカ), 6.78 (d, J = 2.4 Hz, 2H), 7.00 (dd, J<sub>1</sub> = 9.5 Hz, J<sub>2</sub> = 2.4 Hz, 2H), 7.43 (d, J = 8.0 Hz, 4H,  $\gamma$ -メチレン), 7.49 (d, J = 9.5 Hz, 2H), 7.62 (d, J = 8.0 Hz, 4H,  $\gamma$ -メチレン); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): 11.15, 14.06, 23.04, 23.88, 29.03, 30.62, 33.46, 39.06, 70.36, 103.83, 120.29, 126.81, 127.98, 129.27, 129.53, 131.68, 134.40, 136.91, 139.84, 155.80; M.p. 105-107 °C; FD-MS: m/z 772 (M<sup>+</sup>).

【0050】例5: 2, 6-ビス(2-エチルヘキシルオキシ)-9, 10-ジ(4-メチレンジエチルホスフェートフェニル)アントラセン(化合物5)の合成  
化合物4(3.80g, 4.9ミリモル)とトリエチルホスファイト(95mL, 29ミリモル)とを50mL

の丸底フラスコに入れて、100°Cに4時間加熱した。室温まで冷却した後、生成物をヘキサンから再結晶化させたところ、3.94gのクリーム色の針状微結晶が得られた(収率90%)。

【数5】

<sup>1</sup>H NMR

(CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 0.83-0.89 (m, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.27-1.43 (m, 28H), 1.59-1.66 (m, 2H), 3.34 (d, J = 41.7 Hz, 4H, ベンジリカ), 3.71 (d, J = 5.3 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.08-4.18 (m, P(O)OCH<sub>2</sub>, 8H), 6.84 (d, J = 2.3 Hz, 2H), 6.99 (dd, J<sub>1</sub> = 9.5 Hz, J<sub>2</sub> = 2.4 Hz, 2H), 7.42 (d, J = 7.8 Hz, 4H,  $\gamma$ -メチレン), 7.48 (d, J = 9.5 Hz, 2H), 7.55 (dd, J<sub>1</sub> = 8.0 Hz, J<sub>2</sub> = 2.2 Hz, 4H,  $\gamma$ -メチレン); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): 11.21, 14.04, 16.46, 16.54, 23.01, 23.92, 29.14, 30.66, 32.89, 34.72, 39.37, 62.20, 62.29, 70.02, 103.95, 120.00, 127.00, 128.06, 129.56, 129.99, 130.08, 130.71, 130.83, 131.44, 131.47, 134.67, 138.12, 138.17, 155.76; M.p. 94-96 °C; FD-MS: m/z 886 (M<sup>+</sup>).

【0051】例6: 2, 6-ビス(2-エチルヘキシルオキシ)-9, 10-ジ(4-ホルミルフェニル)アントラセン(化合物6)の合成  
化合物3(10.0g, 0.015モル)を180mLの塩化メチレンに溶かし、そしてピリジニウムクロクロメート(PCC)(8.0g, 0.037モル)を添加した。反応を室温で一晩中攪拌した。反応を100mLの水で停止させ、1時間攪拌した。濃褐色の反応混合

物をセライトパッドで濾過し、そして塩化メチレンで3回抽出した。有機相を一緒にして希HCl、水及びブラインで洗浄し、そしてMgSO<sub>4</sub>で乾燥させた。粗生成物をシリカゲルのカラムクロマトグラフィーで溶離液に1:1CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:ヘキサンを用いて精製したところ、純粋な生成物が明黄色結晶として7.0g(収率70%)得られた。

【数6】

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ

(ppm): 0.82-0.88 (m, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.20-1.43 (m, 16H), 1.60-1.68 (m, 2H), 3.70 (d, J = 5.5 Hz, OCH<sub>2</sub>), 6.73 (d, J = 2.2 Hz, 2H), 7.04 (dd, J<sub>1</sub> = 9.5 Hz, J<sub>2</sub> = 2.4 Hz, 2H), 7.44 (d, J = 9.5 Hz, 2H), 7.67 (d, J = 8.0 Hz, 4H,  $\gamma$ -メチレン), 8.15 (d, J = 8.0 Hz, 4H,  $\gamma$ -メチレン), 10.21 (s, 2H, アルデヒド); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): 11.13, 14.02, 22.97, 23.87, 29.07, 30.59, 39.12, 70.22, 103.37, 120.80, 127.59, 129.12, 130.00, 132.03, 134.01, 135.69, 146.38, 156.10, 192.00; M.p. 125-127 °C; FD-MS: m/z 642 (M<sup>+</sup>).

【0052】例7: 2, 5-ビス(ジフェニルアミノ)-3, 6-ジヒドロテレフタル酸ジメチル(化合物7)の合成  
スクシニロコハク酸ジメチル(DMSO, 50g, 0.22モル)を丸底フラスコに入れた。溶媒としてアニリン(100mL)を過剰量使用し、反応混合物を100°Cに2時間加熱したところ、その間に溶液から固形分が析出した。TLC分析(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:ヘキサン/1:

1)によりDMSOの存在が示されたので、反応温度を120°Cに上昇させ、さらに4時間攪拌した。反応を冷却し、EtOHを添加した。生成物を真空濾過で収集した。粗生成物を別のEtOHで洗液がほぼ無色になるまで洗浄した。生成物を炉で乾燥させたところ、橙色固体82g(定量的収量)が得られた。

【数7】



<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm):

3.39 (s, 4H), 3.65 (s, 6H, COOCH<sub>3</sub>), 7.09-7.38 (m, 10H, 芳香族), 10.62 (s, 2H, NH); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): 27.65, 50.84, 88.71, 124.63, 124.75, 129.12, 139.35, 156.74, 169.31; M.p. 236-238 °C; FD-MS: m/z 378 (M<sup>+</sup>).

【0053】例8: 2, 5-ビス(ジフェニルアミノ)テレフタル酸ジメチル(化合物8)の合成  
化合物7(80g、0.21モル)をCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>に溶かして穏やかに加熱したところ、溶液の色が暗赤色になった。TLC(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:ヘキサン/1:1)を用いて反応を監視した。出発原料がすべて消失したら、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>をロータリーエバポレータで部分的に除去

し、EtOHで埋め合わせた。CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>のすべてが除去されたら、赤色固体を熱いうちに真空濾過で収集し、そしてEtOHで洗液がほぼ無色になるまで洗浄した。生成物を集めて炉で乾燥させたところ、73gの赤色固体(収率92%)が得られた。

【数8】

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 3.83 (s, 6H, COOCH<sub>3</sub>), 7.00-7.34 (m, 10H, 芳香族), 8.00 (s, 2H, 芳香族), 8.56 (s, br, 2H, NH); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): 52.20, 118.58, 118.96, 119.71, 122.06, 129.38, 137.71, 141.88, 167.78; M.p. 164-166 °C; FD-MS: m/z 376 (M<sup>+</sup>).

【0054】例9: N, N, N', N'-テトラフェニル2, 5-ジアミノテレフタル酸ジメチル(化合物9)の合成  
化合物8(40g、0.11モル)、ヨードベンゼン(200mL、1.79モル)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(20g、0.14モル)及び銅(1.4g、0.022モル)を丸底フラスコにN<sub>2</sub>下で入れた。混合物を185°Cに24時間加熱した。TLC(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:ヘキサン/

1:1)で反応の完了が示された。反応を冷却し、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>を添加した。濾過してCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>で洗浄した後、濾液を濃縮し、懸濁液を得た。EtOHを添加して得られた析出物を濾過して集め、EtOHで洗浄した。生成物を炉で乾燥させたところ、黄色固体45g(収率80%)が得られた。

【数9】

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm):

3.35 (s, 6H, COOCH<sub>3</sub>), 6.96-7.28 (m, 20H, 芳香族), 8.44 (s, 2H, 芳香族); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): 51.94, 122.69, 123.00, 129.18, 131.00, 132.47, 142.17, 147.32, 166.76; M.p. 249-251 °C; FD-MS: m/z 528 (M<sup>+</sup>).

【0055】例10: 1, 4-ジヒドロキシメチル-2, 5-ビス(N, N-ジフェニルアミノ)ベンゼン(化合物10)の合成  
還流凝縮器を具備した丸底フラスコにN<sub>2</sub>下でLiAlH<sub>4</sub>(6.4g、0.17モル)を入れた。そのフラスコに無水THF(400mL)を装填し、懸濁液を0°Cに冷却した。化合物9(40g、0.076モル)を少しずつ60分かけて添加した。混合物を15分間で室温まで温め、その後45分間還流させた。TLC(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:ヘキサン/1:1)で反応の完了が示された。反応を0°Cに冷却し、水で慎重に停止させた。30分攪拌した後、エーテルを添加した。水層をエーテルで4回抽出した。有機相と一緒にNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で乾燥させ、そして濃縮したところ褐色固体が得られた。この固体をトルエンから再結晶化させたところ、黄色固体34g(収率95%)が得られた。AA8790-138; 4.36 (s, 4H, ベンジリック), 7.00-7.50 (m, 22H, 芳香族); M. p. 208-210 °C; FD-MS: m/z 472 (M<sup>+</sup>)

【0056】例11: 2, 5-ビス(N, N-ジフェニルアミノ)テレフタルジカルボキシアルデヒド(化合物11)の合成

ピリジニウムクロクロメート(PCC、30g、0.064モル)と無水CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(350mL)をN<sub>2</sub>下のフラスコに入れた。化合物10を少しずつ添加したところ、その間に混合物が黒色になった。TLC(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:ヘキサン/1:1)は、90分後に出発原料の消失を示し、その間に新規の赤色スポットが出現した。反応混合物の全体をガラス濾過器のセライトパッドで濾過した。濾過器をCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>で洗液がほぼ無色になるまで十分に洗浄した。濾液を濃縮し、カラムクロマトグラフィー(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:ヘキサン/1:1)で精製した。カラムの純粋画分を濃縮した後、ヘキサンを添加し、そして生成物を真空濾過で集めて別のヘキサンで洗浄した。生成物を炉で乾燥させたところ、暗赤色の結晶性固体21.5g(収率72%)が得られた。

【数10】

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 7.01-7.06 (m, 12H), 7.24-7.29 (m, 8H), 7.61 (s, 2H), 10.13 (s, 2H);  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 123.13, 123.53, 129.10, 129.80, 136.49, 146.49, 148.34, 189.51; M.p. 260-262 °C; FD-MS: m/z 468 ( $\text{M}^+$ ).

【0057】例12: 1, 5-ビス (ヘキシルオキシ) ナフタレン (化合物12) の合成  
500 mL の丸底フラスコに1, 5-ジヒドロキシナフタレン (15.0 g, 0.094 mol)、炭酸カリウム (27.2 g, 0.2 mol)、臭化n-ヘキシル (32.5 g, 0.2 mol) 及び200 mL のDMFを添加

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 0.92 (t, J = 6.5 Hz, 6H), 1.35-1.41 (m, 8H), 1.52-1.57 (m, 4H), 1.85-1.92 (m, 4H), 4.10 (t, J = 6.4 Hz, 4H), 6.81 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 7.30-7.36 (m, 2H), 7.84 (d, J = 8.3 Hz); M.p. 92-93 °C.

【0058】例13: 1, 5-ビス (プロモメチル) -4, 8-ビス (ヘキシルオキシ) ナフタレン (化合物13) の合成  
化合物12 (10.0 g, 0.030 mol) とパラホルムアルデヒド (1.92 g, 0.064 mol) を10 mL の酢酸とHBr 酢酸溶液 (33% 酢酸溶液、12.3

した。反応を一晩中90 °Cに加熱し、室温に冷却し、そして700 mLの水に注ぎ込んだ。暗褐色の析出物を濾過し、メタノールで洗浄した。粗生成物をメタノールで還流し、次いで濾過したところ、明緑色の固体25.2 g (収率80%) が得られた。

【数11】

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 0.92 (t, J = 6.5 Hz, 6H), 1.35-1.41 (m, 8H), 1.52-1.57 (m, 4H), 1.85-1.92 (m, 4H), 4.10 (t, J = 6.4 Hz, 4H), 6.81 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 7.30-7.36 (m, 2H), 7.84 (d, J = 8.3 Hz); M.p. 92-93 °C.

mL、0.064 mol) とに溶かした。反応を50 °Cに5時間加熱して室温に冷却した。緑がかった析出物を濾過し、水、メタノールで洗浄し、そして乾燥した。粗生成物をヘキサンから再結晶化したところ、オフホワイト色の針状結晶14.7 g (収率94%) が得られた。

【数12】

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 0.92 (t, J = 6.5 Hz, 6H), 1.36-1.41 (m, 8H), 1.51-1.57 (m, 4H), 1.99-2.09 (m, 4H), 4.13 (t, J = 6.4 Hz, 4H), 5.31 (s, 4H), 6.84 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.37 (d, J = 8.2 Hz, 2H); M.p. 105-107 °C.

【0059】例14: 4, 8-ビスヘキシルオキシ-1, 5-ビス (メチレンジエチルホスフェート) ナフタレン (化合物14) の合成  
50 mL の丸底フラスコに化合物13 (9.0 g, 0.017 mol) とトリエチルホスファイト (7.5 mL, 0.044 mol) を添加した。混合物を100 °Cに4時間加熱した後、室温に冷却した。粗生成物をシリカゲル

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 0.92 (t, J = 6.8 Hz), 1.08 (t, J = 7.1 Hz), 1.36-1.41 (m, 8H), 1.47-1.54 (m, 4H), 1.95-2.05 (m, 4H), 3.75-3.91 (m, 8H), 4.06-4.14 (d と t 重複, 8H, ヘキシリック及びOCH<sub>2</sub>), 4.14 (s, 4H), 6.80 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.23-7.27 (m, 2H);  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 13.94, 16.23, 16.31, 22.52, 25.94, 28.84, 31.60, 33.92, 35.76, 61.34, 61.43, 68.84, 106.28, 106.29, 119.77, 119.92, 130.14, 130.24, 156.04; M.p. 80-82 °C; FD-MS: m/z 628 ( $\text{M}^+$ ).

のカラムクロマトグラフィーで溶離液に10:90アセトン:塩化メチレンを用いて精製したところ明褐色の固体が得られ、これをヘキサンから再結晶化して純粋生成物をオフホワイト色の針状結晶として6.5 g (収率59%) 得た。

【数13】

【0060】例15: 2, 6-ビス (ヘキシルオキシ) ナフタレン (化合物15) の合成  
2, 6-ジヒドロキシナフタレン (30.0 g, 0.19 mol) と臭化n-ヘキシル (97.5 g, 0.59 mol) とを、400 mL のDMF中、炭酸カリウム (81.6 g, 0.59 mol) の存在下、90 °Cで一晩中反

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 0.91 (t, J = 6.9 Hz, 6H), 1.32-1.40 (m, 8H), 1.44-1.54 (m, 4H), 1.77-2.86 (m, 4H), 4.02 (t, J = 6.6 Hz, 4H), 7.06-7.12 (m, 4H), 7.60 (d, J = 8.8 Hz, 2H); M.p. 78-79 °C.

応させた。反応を700 mLの水に注ぎ込み、析出物を濾過し、水及びメタノールで洗浄し、そして乾燥した。粗生成物をメタノールから再結晶化したところ、明灰色の固体41.3 g (収率67%) が得られた。

【数14】

【0061】例16: 1, 5-ビス (プロモメチル) -2, 6-ビス (ヘキシルオキシ) ナフタレン (化合物16) の合成

化合物15 (9.0 g, 0.030 mol) とパラホルムアルデヒド (1.87 g, 0.062 mol) を40 mL の酢酸とHBr 酢酸溶液 (30% 酢酸溶液、12.4 mL

L、0.062モル)とに溶かした。反応を50℃に5時間加熱した後、室温に冷却した。粗生成物をヘキサンから再結晶化し、オフホワイト色の針状結晶9.0g

(収率58%)を得た。

【数15】

<sup>1</sup>H NMR

(CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 0.93 (t, J = 6.9 Hz, 6H), 1.37-1.42 (m, 8H), 1.51-1.61 (m, 4H), 1.84-1.93 (m, 4H), 4.18 (t, J = 6.4 Hz, 4H), 5.07 (s, 4H), 7.35 (d, J = 9.3 Hz, 2H), 8.03 (d, J = 9.3 Hz, 2H); M.p. 110-112 °C.

【0062】例17: 2, 6-ビス (ヘキシルオキシ) -1, 5-ビス (メチレンジエチルホスフェート) ナフタレン (化合物17) の合成  
50mLの丸底フラスコに化合物16 (8.0g, 0.16モル) とトリエチルホスファイト (13mL, 0.078モル) を添加した。混合物を100℃に4時間加熱した。過剰分のトリエチルホスファイトを留去した。

粗生成物をシリカゲルのカラムクロマトグラフィーで溶離液に10:90アセトン:塩化メチレンを用いて精製したところ、明橙色の固体が得られ、これをヘキサンから再結晶化させてオフホワイト色の針状結晶5.0g (収率51%)を得た。

【数16】

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 0.92 (t, J = 7.0 Hz, 6H), 1.15 (t, J = 7.0 Hz, 12H), 1.34-1.53 (m, 12H), 1.79-1.89 (m, 4H), 3.71 (d, J = 22.0 Hz, 2H), 3.91-3.96 (m, 8H), 4.10 (t, J = 6.6 Hz, 4H), 7.28 (d, J = 9.5 Hz, 2H), 8.02 (d, J = 9.5 Hz, 2H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): 13.99, 16.25, 16.33, 22.60, 25.78, 29.68, 31.64, 61.75, 61.84, 69.41, 113.73, 113.88, 114.66, 114.70, 125.12, 125.20, 128.78, 152.81; M.p. 101-102 °C; FD-MS: m/z 628 (M<sup>+</sup>).

【0063】例18: 2, 6-ジブロモ-1, 5-ビス (ヘキシルオキシ) ナフタレン (化合物18) の合成  
1, 5-ジヒドロキシナフタレン (20.0g, 0.125モル) を400mLの酢酸に溶かし、0℃に冷却した。この溶液に臭素 (40.1g, 0.250モル) を滴下した。滴下後1時間、反応を室温で攪拌し、そして氷浴で冷却した。結晶を濾過して集め、水で洗浄し、乾燥したところ、明灰色の固体2, 6-ジブロモ-1, 5-ジヒドロキシナフタレン36.1g (収率90%) が得られた。生成物 (36.0g, 0.114モル)

を、320mLのメタノール中、ナトリウムメトキシド (13.0g, 0.24モル) 及びヨードヘキサン (50.0g, 0.24モル) と混合した。混合物を一晩中還流した後、室温に冷却した。暗色固体を集め、水及びメタノールで洗浄し、そして乾燥した。粗生成物を塩化メチレンに溶かしてシリカゲルの短パッドを通して暗色の極性不純物を除去した。その後、生成物をメタノールから再結晶化して白色のフレーク状結晶25.5g (収率60%)を得た。

【数17】

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 0.93 (t, J = 6.8 Hz, 6H), 1.36-1.41 (m, 8H), 1.55-1.60 (m, 4H), 1.88-1.98 (m, 4H), 4.06 (t, J = 6.6 Hz, 4H), 7.58 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.73 (J = 9.0 Hz, 2H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): 14.03, 22.61, 25.69, 30.23, 31.69, 74.62, 113.73, 119.31, 130.11, 131.03, 148.04, 152.86; M.p. 41-43 °C; FD-MS: m/z 486 (M<sup>+</sup>).

【0064】例19: 1, 6-ビス (ヘキシルオキシ) ナフタレン-2, 6-ジカルボキシアルデヒド (化合物19) の合成  
化合物18 (13.0g, 0.027モル) を110mLの無水THFに溶かし、乾燥窒素下で-78℃に冷却した。この溶液に、nBuLi溶液 (2.5Mヘキサン溶液, 32mL, 0.080モル) を温度が-60℃よりも低く維持されるようにゆっくりとシリンジから添加した。添加後、溶液を-78℃で1時間攪拌した。無水

DMF (17mL, 0.21モル) をシリンジから添加した。反応を室温で一晩中攪拌した。反応を水で停止させ、エーテルで抽出した (3×100mL)。有機相をブラインで洗浄し、そしてMgSO<sub>4</sub>で乾燥した。溶媒を除去した後、粗生成物をヘキサンから再結晶化して6.72gの生成物 (収率65%) を明黄色粉末として得た。

【数18】

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 0.93 (t,  $J = 6.7$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.37-1.42 (m, 8H, 7H), 1.55-1.60 (m, 4H, 7H), 1.95-2.00 (m, 4H, 7H), 4.15 (t,  $J = 6.7$  Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.92 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H, 7H), 7.89 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H, 7H), 10.60 (s, 2H, CHO);  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 14.01, 22.59, 25.65, 30.25, 31.63, 79.50, 119.53, 123.69, 127.51, 133.19, 161.56, 189.51; M.p. 50-52 °C; FD-MS:  $m/z$  384 ( $\text{M}^+$ ).

【0065】例 20 : 1, 5-ビス (ヘキシルオキシ) -2, 6-ビス (ヒドロキシメチル) ナフタレン (化合物 20) の合成

30 mL のメタノールと 20 mL の塩化メチレンに 0 °C で水素化ホウ素ナトリウム (1.90 g、50 ミリモル) を添加した。混合物を 10 分間攪拌し、そしてジアルデヒド化合物 19 (3.25 g、8.4 ミリモル) を 10 mL の塩化メチレンに溶かしたものを添加漏斗から

ゆっくりと添加した。反応を室温で一晩中攪拌した後、30 mL の 1M KOH で停止させ、30 分攪拌した。反応を塩化メチレンで 3 回抽出し、水で洗浄し、そして  $\text{Mg SO}_4$  で乾燥した。粗生成物はオフホワイト色の固体であり、次の段階で使用するのに十分な純度であった。収量は 2.91 g (収率 88%) であった。

【数 19】

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 0.93 (t,  $J = 6.8$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.37-1.42 (m, 8H, 7H), 1.51-1.58 (m, 4H, 7H), 1.87-1.97 (m, 4H, 7H), 2.19 (s, br, 2H, OH), 4.00 (t,  $J = 6.7$  Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.88 (s, 4H, ベンジル), 7.50 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H, 7H), 7.84 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H, 7H).

【0066】例 21 : 2, 6-ビス (プロモメチル) -1, 5-ビス (ヘキシルオキシ) ナフタレン (化合物 21) の合成

ジアルコール化合物 20 (2.90 g、7.5 ミリモル) を 15 mL の無水 THF に溶かして 0 °C に冷却した。この溶液に、 $\text{PBr}_3$  (1.7 mL、18 ミリモル) を 5 mL の THF に溶かして添加した。反応を室温

で一晩中攪拌し、水で停止させ、そしてエーテルで抽出した。粗生成物をシリカゲルのカラムクロマトグラフィーで溶離液に 5 : 95 エーテル : ヘキサンを用いて精製したところ、明黄色結晶 2.61 g (収率 68%) が得られた。

【数 20】

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 0.94 (t,  $J = 6.8$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.39-1.44 (m, 8H, 7H), 1.55-1.62 (m, 4H, 7H), 1.92-2.01 (m, 4H, 7H), 4.10 (t,  $J = 6.6$  Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.73 (s, ベンジル, 4H), 7.49 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H, 7H), 7.84 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H, 7H). M.p. 58-60 °C.

【0067】例 22 : 1, 5-ビス (ヘキシルオキシ) -2, 6-ビス (メチレンジエチルホスフェート) ナフタレン (化合物 22) の合成

ジプロモ化合物 21 (2.50 g、4.9 ミリモル) とトリエチルホスファイト (2 mL、12 ミリモル) を混合して 100 °C に 4 時間加熱した。粗生成物をヘキサン

から再結晶化して白色結晶を得、さらにその母液をシリカゲルのカラムクロマトグラフィーで溶離液に 20 : 80 アセトン : ヘキサンを用いて精製した。全体収量は 2.34 g (収率 76%) であった。

【数 21】

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 0.94 (t,  $J = 6.8$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.26 (t,  $J = 7.1$  Hz, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 1.38-1.43 (m, 8H, 7H), 1.53-1.63 (m, 4H, 7H), 1.88-1.98 (m, 4H, 7H), 3.39 (d,  $J = 21.7$  Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.99-4.12 (m, 8H,  $\text{POCH}_2$ ), 7.55 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H, 7H), 7.79 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H, 7H);  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 13.98, 16.28, 16.35, 22.59, 25.77, 26.14, 27.99, 30.40, 31.72, 61.97, 62.06, 75.09, 118.14, 120.62, 120.72, 128.30, 128.30, 129.12, 153.51, 153.53, 153.64; M.p. 48-50 °C; FD-MS:  $m/z$  628 ( $\text{M}^+$ ).

【0068】例 23 : 9, 9'-ジヘキシルフルオレン (化合物 23) の合成

フルオレン (23.0 g、0.14 モル) を 200 mL の無水 THF に溶かして -78 °C に冷却した。この溶液

に  $n\text{-BuLi}$  (2.5 M ヘキサン溶液、65 mL、0.16 モル) を添加し、その赤色溶液を低温で 1 時間攪拌した。この溶液に、臭化  $n$ -ヘキシル (27.4 g、0.17 モル) を 20 mL の THF に溶かして添加

した。反応を低温で2時間攪拌し、そしてまた  $n\text{-BuLi}$  (2.5Mヘキサン溶液、65mL、0.16モル) を再度添加して反応を1時間攪拌した。その後、臭化  $n$ -ヘキシル (27.4g、0.17モル) を添加して反応を一晩中攪拌しておいた。緑色の反応を水で停止

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 0.57-0.56 (m, 4H), 0.75 (t,  $J = 6.7$  Hz, 6H), 0.86-0.90 (m, 4H), 1.02-1.11 (m, 8H), 1.91-1.97 (m, 4H), 7.28-7.34 (m, 6H), 7.67-7.69 (m, 2H);  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 13.97, 22.57, 23.74, 29.73, 31.50, 40.42, 55.02, 119.62, 122.83, 126.67, 126.96, 141.13, 150.69.

【0069】例24: 2, 7-ビス (プロモメチル) - 9, 9'-ジ (ヘキシル) フルオレン (化合物24) の合成

化合物23 (15.0g、0.045モル) とパラホルムアルデヒド (13.5g、0.45モル) を90mLの30% HBr 酢酸溶液に溶かした。反応を70°Cで一

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 0.58-0.65 (m, 4H), 0.75 (t,  $J = 6.7$  Hz, 6H), 1.03-1.11 (m, 12H), 1.92-1.98 (m, 4H), 4.57 (s, 4H), 7.32-7.35 (m, 4H), 7.61 (d,  $J = 7.7$  Hz, 2H);  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 13.96, 22.45, 23.65, 29.51, 31.34, 34.32, 40.07, 55.14, 120.02, 123.66, 127.98, 136.91, 140.74, 151.66.

【0070】例25: 2, 7-ビス (シアノメチル) - 9, 9'-ジ (ヘキシル) フルオレン (化合物25) の合成

化合物24 (6.85g、0.013モル) を50mLのアセトニトリルに溶かした。この溶液に炭酸カリウム (4.55g、0.033モル)、ジメチルシアノヒドリン (3.0mL、0.033モル) 及び0.15gの

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 0.58-0.65 (m, 4H), 0.75 (t,  $J = 6.7$  Hz, 6H), 1.05-1.15 (m, 12H), 1.93-1.99 (m, 4H), 3.84 (s, 4H), 7.28-7.32 (m, 4H), 7.68 (d,  $J = 7.7$  Hz, 2H);  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 13.96, 22.54, 23.73, 23.91, 29.58, 31.46, 40.23, 55.46, 120.43, 122.42, 126.81, 128.93, 140.32, 151.97; M.p. 70-72 °C; FD-MS:  $m/z$  412 ( $\text{M}^+$ ).

【0071】例26: 3- (2-エチルヘキシル) チオフェン (化合物26) の合成

三口丸底フラスコに乾燥したマグネシウム屑 (10.2g、0.42モル) と40mLの無水THFを入れた。ヨウ素結晶を添加してGrignard反応を開始させた。次いで、臭化2-エチルヘキシル (79.0g、0.41モル) を100mLの無水THFに溶かしてマグネシウム屑に滴下した。滴下後、反応を1時間加熱還流させ、その後室温に冷却し、そして100mLのTHFで希釈した。別のフラスコに、3-プロモチオフェン (50.0g、0.31モル)、[1, 3-ビス (ジフェニルホス

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 0.84-0.89 (m, 6H), 1.19-1.33 (m, 8H), 1.53-1.57 (m, 1H), 2.56 (d,  $J = 6.8$  Hz, 2H), 6.87-6.90 (m, 2H), 7.19-7.23 (m, 2H);  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 10.86, 14.12, 23.05, 25.70, 28.95, 32.58, 34, 40.46, 120.64, 124.79, 128.80, 141.93; FD-MS:  $m/z$  196 ( $\text{M}^+$ ).

【0072】例27: 2, 5-ビス (プロモメチル) - 3- (2-エチルヘキシル) チオフェン (化合物27)

させ、黄色溶液をエーテルで抽出した。有機相を一緒にして  $\text{MgSO}_4$  で乾燥した。粗生成物を減圧蒸留で精製したところ、純粋生成物42.3g (収率93%) が透明な粘性油として得られた。

【数22】

晩中攪拌した。その混合物を200mLの水に注ぎ込み、塩化メチレンで抽出した。粗生成物をシリカゲルのカラムクロマトグラフィーで溶離液にヘキサンを用いて精製し、11.2gの淡黄色粘性油を得た。

【数23】

クラウン-18-6を添加した。反応を室温で一晩中攪拌した。反応を水で希釈し、エーテルで抽出した。粗生成物をシリカゲルのカラムクロマトグラフィーで溶離液に10:90酢酸エチル:ヘキサンを用いて精製し、純粋生成物を白色結晶として2.8g (収率51%) 得た。

【数24】

フィノ) プロパン] ジクロロニックル (1.7g、0.003モル) 及び100mLのTHFを添加して、氷浴で冷却した。上記Grignard試薬を上記溶液にカニューレから添加した。室温で一晩中攪拌した後、反応を2N HClで停止させ、エチルエーテルで抽出した。有機相を一緒にしてブラインで洗浄し、 $\text{MgSO}_4$  で乾燥した。粗生成物をシリカゲルのカラムクロマトグラフィーで溶離液にヘキサンを用いて精製したところ、27.5gの純粋生成物が明黄色液体として得られた (収率46%)。

【数25】

の合成  
化合物26 (7.0g、0.036モル) とパラホルム

アルデヒド (2.57 g, 0.086 mol) を 3 mL の酢酸及び HBr 溶液 (30% 酢酸溶液, 0.088 mol, 18 mL) に溶かした。反応を窒素下、室温で一晩中攪拌した。反応を 200 mL のエチルエーテルで希釈し、水、飽和 NaHCO<sub>3</sub> 溶液及びブラインで洗浄し

た。溶媒を除去した後、9.6 g の明褐色油状物が得られた (収率 70%)。これはほぼ純粋であったため、さらに精製することなく次の段階で使用した。

【数 26】

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 0.84-

0.91 (m, 6H), 1.19-1.33 (m, 8H), 1.53-1.61 (m, 1H), 2.45 (d, J = 7.2 Hz, 2H), 4.63

(s, 4H), 6.81 (s, 1H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): 10.89, 14.09, 23.01, 25.33, 25.89,

26.66, 28.90, 32.73, 40.25, 130.49, 135.51, 140.00, 141.96; FD-MS: m/z 380

(M<sup>+</sup>).

【0073】例 28: 2, 5-ビス (メチレンジエチルホスフェート) -3- (2-エチルヘキシル) チオフェン (化合物 28) の合成

化合物 27 (9.6 g, 0.025 mol) とトリエチルホスファイト (10.8 mL, 0.063 mol) を 100 mL の丸底フラスコに入れて 100°C に 4 時間加熱し

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 0.82-0.89 (m, 6H), 1.25-1.31 (m, 20H), 1.47-

1.55 (m, 1H), 2.42 (d, J = 7.1 Hz, 2H), 3.19-3.29 (m, 4H), 4.01-4.11 (m, 8H), 6.70

(s, 1H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): 10.90, 14.10, 16.38, 16.45, 16.46, 23.08, 25.70,

28.98, 32.66, 32.69, 32.70, 40.48, 40.48, 125.63, 129.37, 129.47, 139.91; FD-MS:

m/z 496 (M<sup>+</sup>).

た。粗生成物をシリカゲルのカラムクロマトグラフィーで溶離液に 25:75 アセトン:ヘキサンを用いて精製したところ、明黄色油状物 9.0 g (収率 72%) が得られた。

【数 27】

【0074】ポリマーの合成

例 29: Horner-Emmons 反応の一般手順

等モル量のジカルボキシアルデヒドモノマーとジホスフェートモノマーとを窒素下の無水 THF に溶解した。この溶液に 2.5 当量の NaH を添加した。反応を窒素下、室温で一晩中攪拌した。少量のベンズアルデヒドを添加してホスフェート末端基を末端封鎖した。ポリマーをメタノール中で析出させ、濾過し、クロロホルムに再溶解させ、そしてメタノールから 2 回析出させた。得られたポリマーを 45°C で一晩かけて真空乾燥した。

【0075】例 30: Knoevenagel 反応の一般手順

等モル量のジカルボキシアルデヒドモノマーとジシアノモノマーとを窒素下の無水 THF と t-ブチルアルコールの 1:1 混合溶媒に溶解した。この溶液に触媒量のカリウム t-ブトキシドを添加した。反応を窒素下、室温で一晩中攪拌した。ポリマーをメタノール中で析出させ、濾過し、クロロホルムに再溶解させ、そしてメタノールから 2 回析出させた。得られたポリマーを 45°C で一晩かけて真空乾燥した。

【0076】EL デバイスの製造及び性能

例 31

本発明の要件を満たす EL デバイスを以下のように構築した。有機 EL 媒体は単層のポリマー薄膜を有する。

a) インジウム錫酸化物 (ITO) を被覆したガラス基板を、市販の洗剤中で超音波処理し、脱イオン水でリン

スし、トルエン蒸気で脱脂処理し、そして紫外線とオゾンに 2~3 分間暴露した。

b) ポリマーのトルエン溶液 (溶媒 30 mL に 30 mg 溶かしたもの) を 2 μm のテフロン (登録商標) 製フィルターで濾過した。次いで、そのポリマー溶液を ITO 上に回転速度を制御しつつスピンコーティングした。ポリマー薄膜の厚さを 500~700 オングストロームとした。

c) 当該ポリマー薄膜の上に、Mg と Ag を原子比 10:1 で含む厚さ 2000 オングストロームのカソード層を付着させた。

【0077】上記序列により EL デバイスの付着を完了した。次いで、デバイスを、周囲環境から保護するため、ドライグローブボックスにおいて気密封止した。表 1 に、本発明により製造したポリマーの特性をまとめる。合成したポリマーは高い T<sub>g</sub> 及び T<sub>d</sub> を示す。希釈溶液から吸収及び発光スペクトルを得、ポリマーの固体薄膜からフォトルミネセンス (PL) を得、そして ITO/ポリマー/Mg:Ag 系 EL デバイスから EL スペクトルを得た。EL デバイスの製作は例 31 に説明した。図 4 及び図 5 に、ポリマー 22 及び 17 の吸収、発光、PL 及び EL スペクトルをそれぞれ示す。図 6 に、ポリマー 22 の EL デバイスの電圧-電流特性を示す。

【0078】

【表 1】

表1：例に従うポリマーの特性

ポリマー	M <sub>w</sub> <sup>a</sup>	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>d</sub> (°C)	吸収 (λ <sub>max</sub> , nm) <sup>b</sup>	発光 (λ <sub>max</sub> , nm) <sup>b</sup>	EL (λ <sub>max</sub> , nm)
4	32000	121	412	508	555	556
1	67200	225	448	362	562	ND <sup>c</sup>
5	34700	237	454	403	521	ND
30	2580	210	420	421	577	ND
18	204000	175	390	430	530	572
22	31100	149	395	404	664	668
34	5710	120	388	515	591	620
14	2740	105	290	408	506	572
9	36300	123	351	449	543	ND
17	2180	79	328	421	527	572

【0079】a:重量平均分子量（トリクロロベンゼン中ポリスチレン標品を用いたサイズ排除クロマトグラフィーで測定）

b:溶液中で測定

c:測定なし

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるポリマーを使用することができる二層型ELデバイスの横断面図である。

【図2】本発明によるポリマーを使用することができる二層型ELデバイスの改良型の横断面図である。

【図3】本発明によるポリマーを使用することができる単層型ELデバイスの横断面図である。

【図4】ポリマー22の吸収、発光及びフォトルミネセンススペクトル並びにポリマー22から製造した単層型ELデバイスの電界発光スペクトルを示す。

【図5】ポリマー17の吸収、発光及びフォトルミネセンススペクトル並びにポリマー17から製造した単層型ELデバイスの電界発光スペクトルを示す。

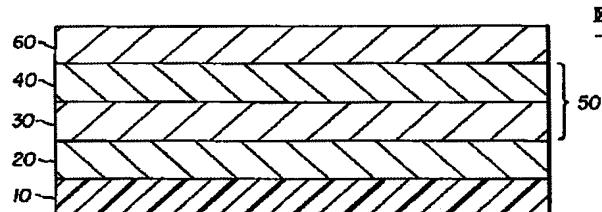
【図6】ポリマー22から製造した単層型ELデバイス

の電圧－電流密度及び発光特性を示す。

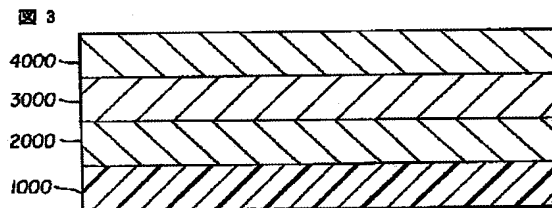
【符号の説明】

10…基板  
20…アノード層  
30…正孔輸送層  
40…電子輸送層  
50…EL媒体  
60…カソード  
100…基板  
200…アノード  
300…正孔輸送層  
400…発光層  
500…電子輸送層  
600…EL媒体  
700…カソード  
1000…基板  
2000…アノード  
3000…発光層  
4000…カソード

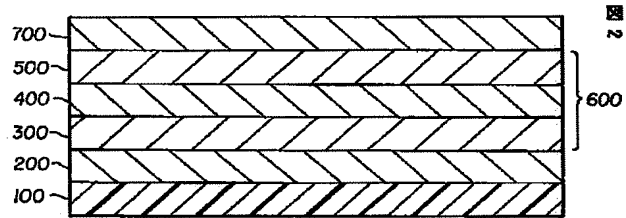
【図1】



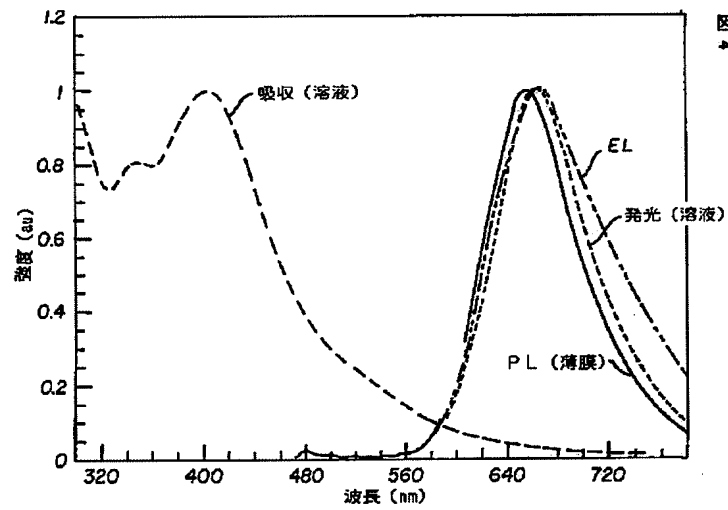
【図3】



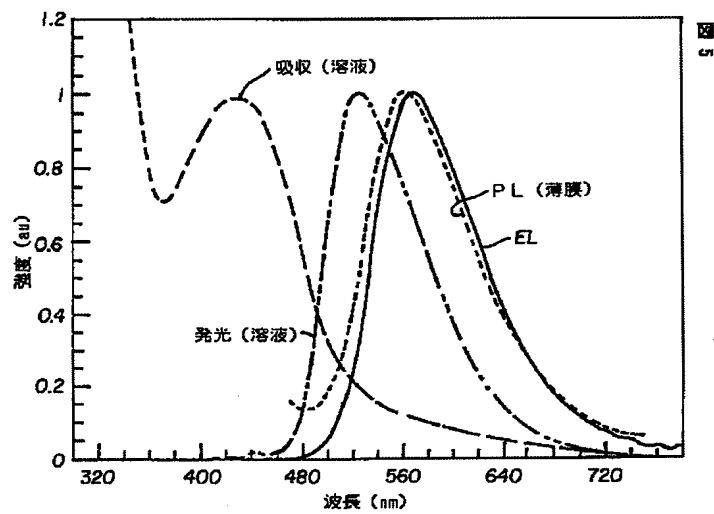
【図2】



【図4】

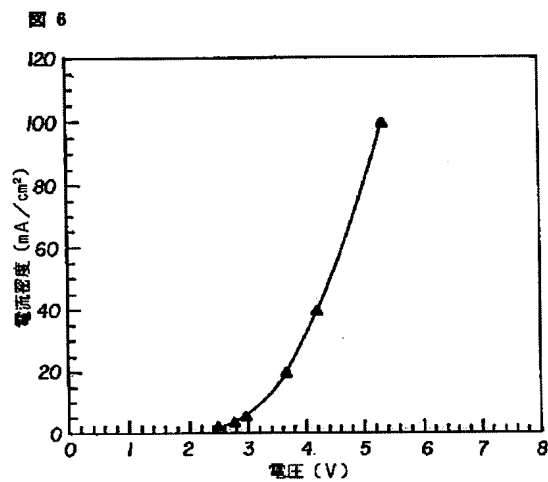


【図5】





【図6】



フロントページの続き

Fターム(参考) 3K007 AB03 AB04 CA01 CB01 DA00  
DB03 EB00 FA01  
4J032 CA04 CA12 CB01 CC01 CF01  
CG03

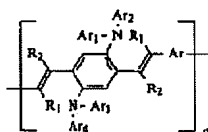
## 【外国語明細書】

## 1. Title of Invention

Electroluminescent Device

## 2. Claims

1. An electroluminescent device which comprises an anode, a cathode, and a polymer luminescent material disposed between the anode and cathode, the polymer luminescent material having arylamine moiety has the molecular formula:



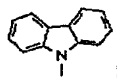
wherein:

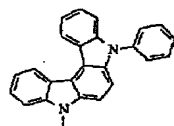
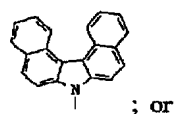
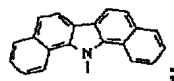
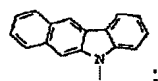
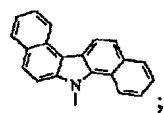
$R_1$  and  $R_2$  are independently hydrogen, alkyl group of from 1 to 24 carbon atoms, or aryl or substituted aryl of from 6 to 40 carbon atoms, or heteroaryl or substituted heteroaryl of from 4 to 40 carbons, or a cyano group;

$Ar_1$ ,  $Ar_2$ ,  $Ar_3$ ,  $Ar_4$ , and  $Ar$  are each individually aryl or substituted aryl of from 6 to 40 carbon atoms; or a heteroaryl or substituted heteroaryl of from 4 to 40 carbons, or combinations thereof.

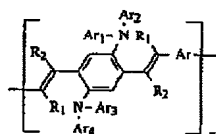
2. The electroluminescent device of claim 1 wherein  $Ar_1$  and  $Ar_2$  are connected by a chemical bond to form a first group and  $Ar_3$  and  $Ar_4$  are connected by a chemical bond to form a second group and wherein the first and second groups are respectively given by the following formulas:

$\begin{array}{c} Ar_1 \\ | \\ -N-Ar_2 \end{array}$  and  $\begin{array}{c} Ar_3 \\ | \\ -N-Ar_4 \end{array}$  include following carbazole and carbazole derivatives:





3. An electroluminescent device which comprises an anode, a cathode, and a polymer luminescent material disposed between the anode and cathode, the polymer luminescent material being doped with one or more fluorescent dyes or other light emitting materials, the polymer luminescent material including arylamine moiety has the molecular formula:



wherein:

$R_1$  and  $R_2$  are independently hydrogen, alkyl group of from 1 to 24 carbon atoms, or aryl or substituted aryl of from 6 to 40 carbon atoms, or heteroaryl or substituted heteroaryl of from 4 to 40 carbons, or a cyano group;

$Ar_1$ ,  $Ar_2$ ,  $Ar_3$ ,  $Ar_4$ , and  $Ar$  are each individually aryl or substituted aryl of from 6 to 40 carbon atoms; or a heteroaryl or substituted heteroaryl of from 4 to 40 carbons, or combinations thereof.

### 3. Detailed Description of Invention

#### FIELD OF THE INVENTION

The present invention relates to electroluminescent (EL) devices having arylamine polymers.

#### BACKGROUND OF THE INVENTION

Electroluminescent (EL) devices such as light emitting diode (LED) are opto-electronic devices which radiate light on the application of an electrical field. Organic materials including both polymers and small molecules have been used to fabricate LEDs. LEDs fabricated from these materials offer several advantages over other technologies, such as simpler manufacturing, low operating voltages, and the possibility of producing large area and full-color displays. Organic polymers generally offer significant processing advantages over small molecules especially for large area EL display because polymer films can be easily produced by casting from solutions.

Conjugated polymers such as poly(phenylvinylene) (PPV) were first introduced as EL materials by Burroughes et al in 1990 (Burroughes, J. H. *Nature* 1990, 347, 539-41). Other conjugated polymers include polydialkylfluorene (PF) (Ohmori, Y. et al *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2* 1991, 20, L1941-L1943), poly(p-phenylene) (PPP) (Grem, G. et al *Adv. Mater.* 1992, 4, 36-7), and poly(thiophene). However, PPVs and their derivatives are among the most studied conjugated polymers because of their great potential applications in various areas including LED, photodiodes, organic transistors, and solid state laser materials. Electron donor such as alkoxy substituted PPVs show higher efficiencies than unsubstituted ones in LED applications. Amine groups are stronger electron donors than alkoxy groups, and amino-substituted PPVs have also been prepared to investigate the effect of amino groups on the LED efficiencies. However, only dialkylamines have been incorporated into PPV as substituents (Stenger-Smith, J. D. et al *Macromolecules* 1998, 31, 7566-7569). It is known that dialkylamino groups are susceptible to oxidation.

### SUMMARY OF THE INVENTION

It is an object of the present invention to provide luminescent polymeric materials useful for polymer EL devices.

It is a further object of the present invention to provide various energy bandgap luminescent polymers which emit broad range of color.

These objects are achieved in an electroluminescent device which comprises an anode, a cathode, and a polymer luminescent material disposed between the anode and cathode, the polymeric luminescent material having arylamine moiety has the molecular formula:



wherein:

$R_1$  and  $R_2$  are independently hydrogen, alkyl group of from 1 to 24 carbon atoms, or aryl or substituted aryl of from 6 to 40 carbon atoms, or heteroaryl or substituted heteroaryl of from 4 to 40 carbons, or a cyano group;

$Ar_1$ ,  $Ar_2$ ,  $Ar_3$ ,  $Ar_4$ , and  $Ar$  are each individually aryl or substituted aryl of from 6 to 40 carbon atoms; or a heteroaryl or substituted heteroaryl of from 4 to 40 carbons, or combinations thereof.

The present invention provides light-emitting materials with a number of advantages that include good solubility, efficiency and stability. The emitting color of the polymer can be easily tuned by the incorporation of desired  $Ar$  group. Furthermore, other electro-optical properties can also be tuned with  $Ar$  group.

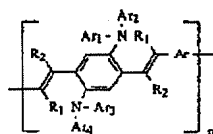
# DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The present invention provides light-emitting polymers containing arylamine moieties with good solubility, efficiency and stability. Arylamine as a hole transport material in organic light-emitting devices was studied intensively due to its high hole transporting mobility, chemical and electronic stability. Arylamine moieties are strong electron donors that will improve the hole injection and transporting mobility of light-emitting polymer. Moreover, incorporating arylamine moieties into light-emitting polymer can enhance the solubility, improve polymer conductivity, and adjust polymer oxidation sensitivity.

Incorporation of Ar in the light-emitting polymer have the following features:

- 1) to improve EL efficiency by achieving good balanced electron-hole injection and recombination of the charge carriers;
- 2) to further improve solubility of the polymer; and
- 3) to tune the emissive color of the polymer.

The present invention provides light-emitting polymers containing arylamine moieties having following molecular formulae:



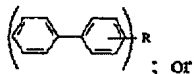
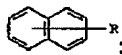
wherein:

$R_1$  and  $R_2$  are independently hydrogen, alkyl group of from 1 to 24 carbon atoms, or aryl or substituted aryl of from 6 to 28 carbon atoms, or heteroaryl or substituted heteroaryl of from 4 to 40 carbons, or a cyano group. Preferably,  $R_1$  and  $R_2$  are hydrogen, or a cyano group.

$Ar_1$ ,  $Ar_2$ ,  $Ar_3$ ,  $Ar_4$ , and  $Ar$  are each individually aryl or substituted aryl of from 6 to 40 carbon atoms; or

$Ar_1$ ,  $Ar_2$ ,  $Ar_3$ ,  $Ar_4$ , and  $Ar$  are each individually substituted heteroaryl or unsubstituted heteroaryl having 4 to 40 carbons;

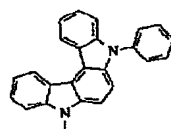
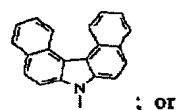
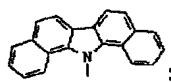
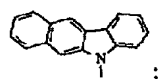
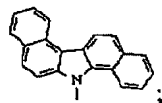
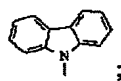
For example,  $Ar_1$ ,  $Ar_2$ ,  $Ar_3$ , and  $Ar_4$  represent



wherein:  $R$  is a substituent, and can be hydrogen, alkyl group of from 1 to 24 carbon atoms, or aryl or substituted aryl of from 6 to 28 carbon atoms, or heteroaryl or substituted heteroaryl of from 4 to 40 carbons, or a cyano group, a nitro group, a chlorine, bromine, or a fluorine atom;

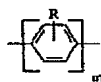
Or  $Ar_1$  and  $Ar_2$ ,  $Ar_3$  and  $Ar_4$  can be connected through a chemical bond, and  $Ar_1$  and  $Ar_2$  together,  $Ar_3$  and  $Ar_4$  together can contain 12 to 40 carbon atoms. For example,  $Ar_1$  and  $Ar_2$  are connected by a chemical bond to form a first group and  $Ar_3$  and  $Ar_4$  are connected by a chemical bond to form a second group and wherein the first and second groups are respectively given by the following formulas:

$\text{Ar}_1$   
 $-\text{N}-\text{Ar}_2$  and  $\text{Ar}_3$   
 $-\text{N}-\text{Ar}_4$  include following carbazole and carbazole  
 derivatives:



Ar represents the following groups:

Group 1:



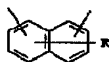


wherein: R is a substituent, and can be hydrogen, alkyl group of from 1 to 24 carbon atoms, or aryl or substituted aryl of from 6 to 28 carbon atoms, or heteroaryl or substituted heteroaryl of from 4 to 40 carbons, or a cyano group, a nitro group, a chlorine, bromine, or a fluorine atom; and  $m$  is an integer from 1 to 3;

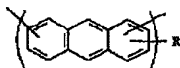
In the following Groups 2-24 R is the same substituent as for

Group 1.

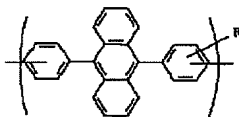
Group 2:



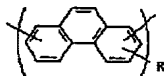
Group 3:



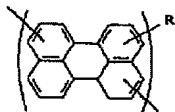
Group 4:



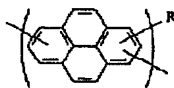
Group 5:



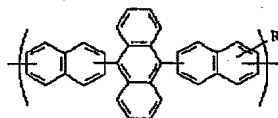
Group 6:



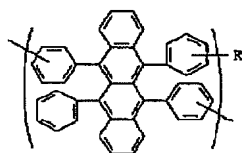
Group 7:



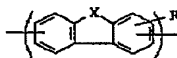
Group 8:



Group 9:

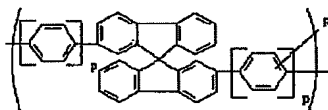


Group 10:

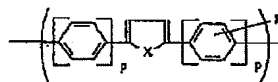


wherein: X is an O or S atom;

Group 11:

wherein:  $p$  is an integer from 0 to 2;

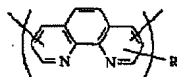
Group 12:

wherein: X is an O or S atom, and  $p$  is an integer from 0 to 2;

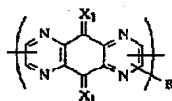
Group 13:



Group 14:

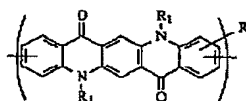


Group 15:



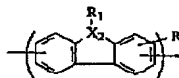
wherein:  $X_1$  is an O atom or two cyano groups;

Group 16:



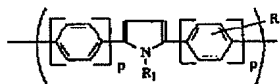
wherein:  $R_1$  is a substituent, and can be hydrogen, alkyl group of from 1 to 24 carbon atoms, or aryl or substituted aryl of from 6 to 28 carbon atoms, or heteroaryl or substituted heteroaryl of from 4 to 40 carbons;

Group 17:



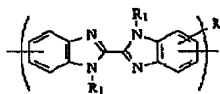
wherein:  $R_1$  is defined as above, and  $X_2$  is a nitrogen or carbon atom;

Group 18:

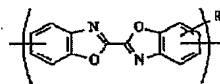


wherein:  $R_1$  is defined as above, and  $p$  is an integer from 0 to 2.

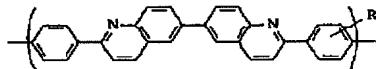
Group 19



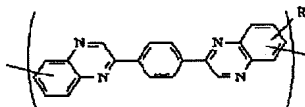
Group 20:



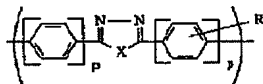
Group 21:



Group 22:

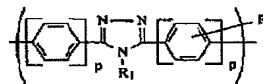


Group 23:



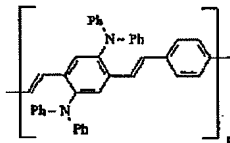
wherein:  $X$  is an O or S atom,  $p$  is an integer from 0 to 2;

Group 24:

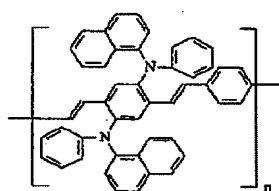


wherein:  $R_1$  is defined as above, and  $p$  is an integer from 0 to 2.

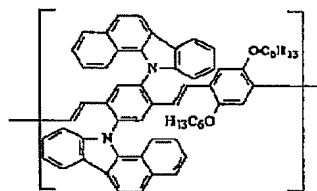
The following molecular structures constitute specific examples of preferred polymers satisfying the requirement of this invention:



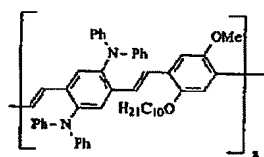
polymer 1



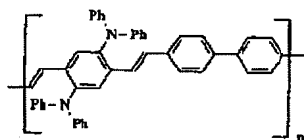
polymer 2



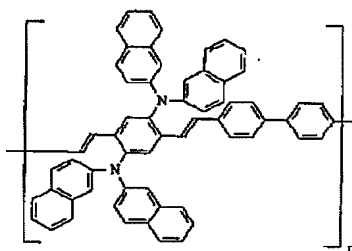
polymer 3



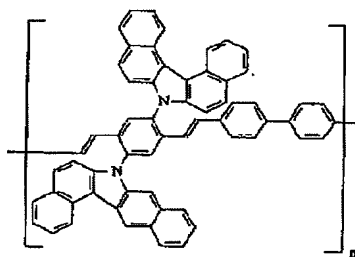
polymer 4



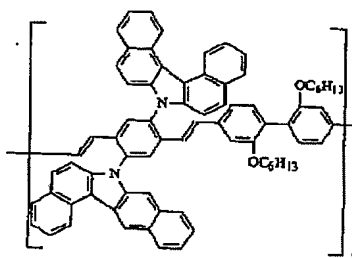
polymer 5



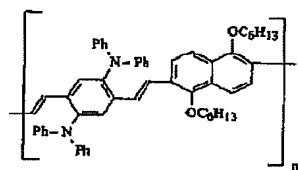
polymer 6



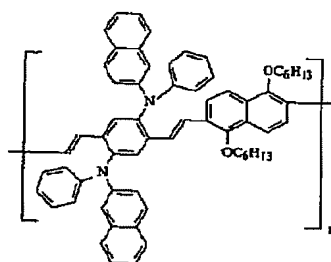
polymer 7



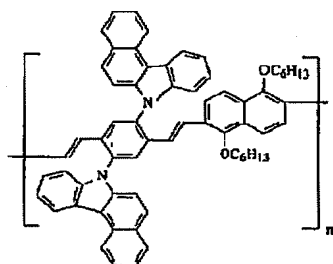
polymer 8



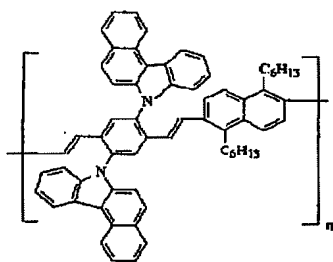
polymer 9



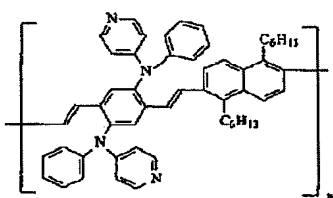
polymer 10



polymer 11

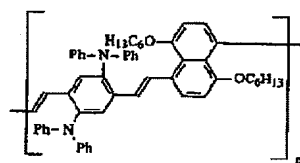


polymer 12

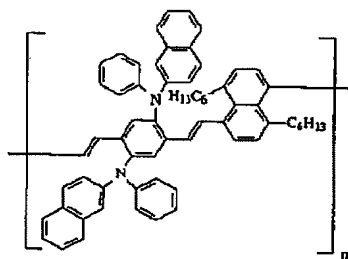


polymer 13

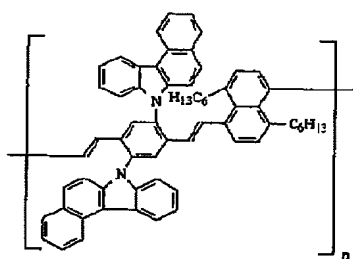




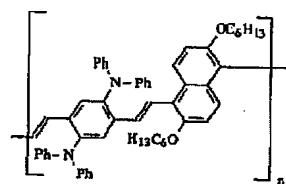
polymer 14



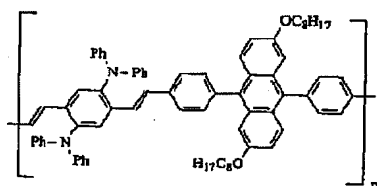
polymer 15



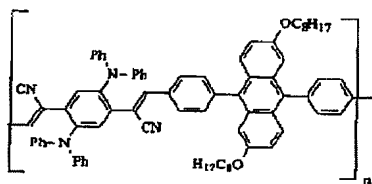
polymer 16



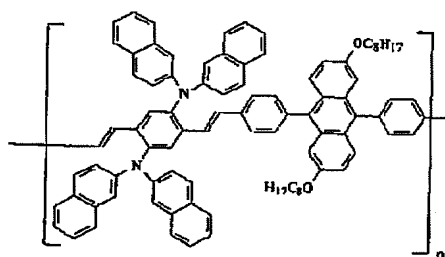
polymer 17



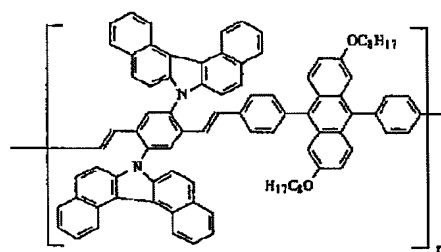
polymer 18



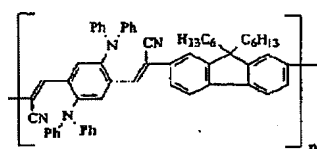
polymer 19



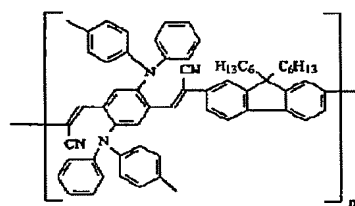
polymer 20



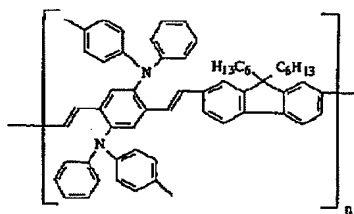
polymer 21



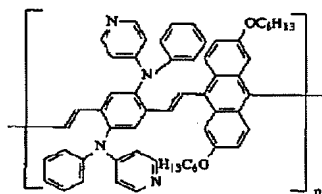
polymer 22



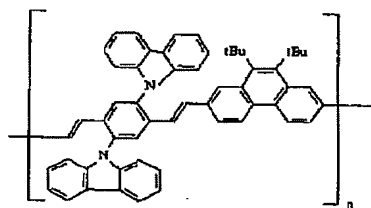
polymer 23



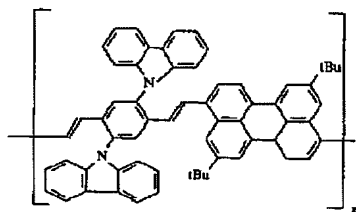
polymer 24



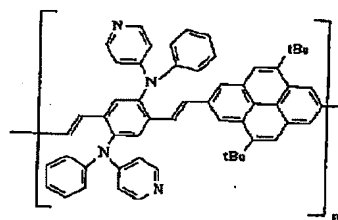
polymer 25



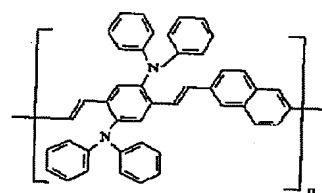
polymer 26



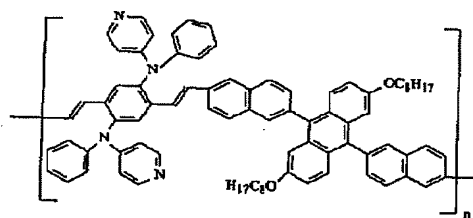
polymer 27



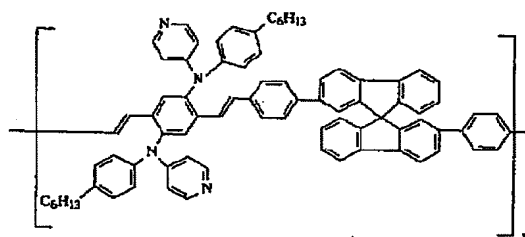
polymer 29



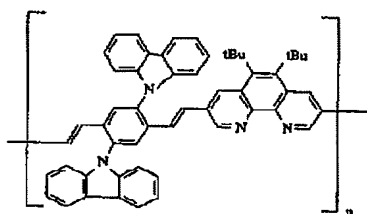
polymer 30



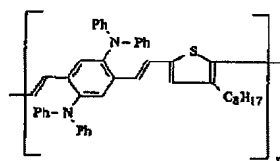
polymer 31



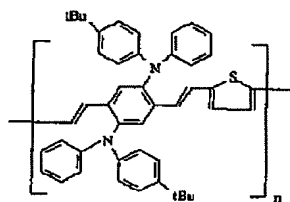
polymer 32



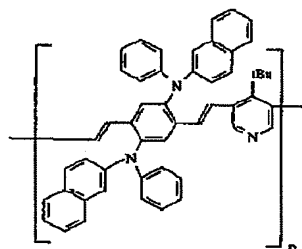
polymer 33



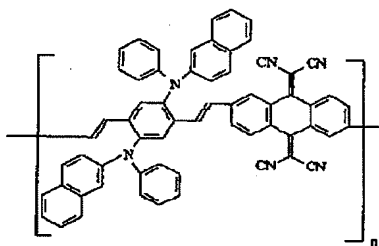
polymer 34



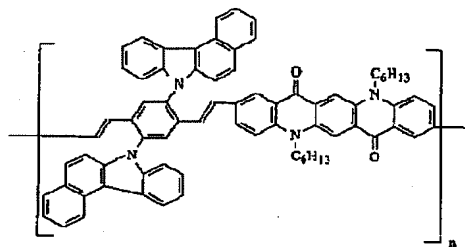
polymer 35



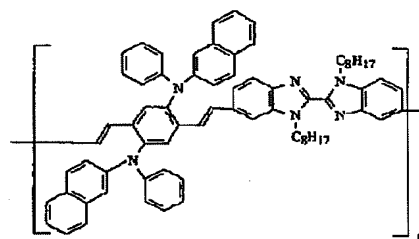
polymer 36



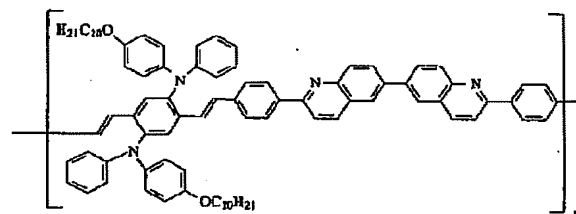
polymer 37



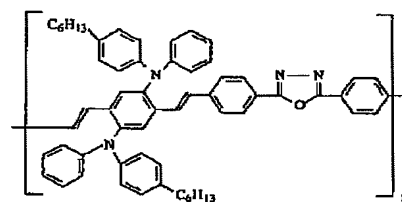
polymer 38



polymer 39

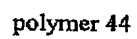
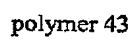


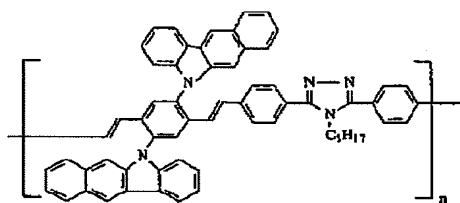
polymer 40



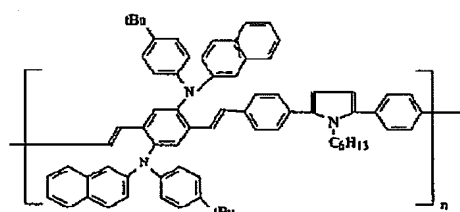
polymer 41





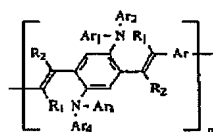


polymer 45



polymer 46

In the formula:



Ar can be one or the combination of more than one of the above divided groups. The specific molecular structures can be the combination of any of the above drawn structures.

The polymerization method and the molecular weights of the resulting polymers used in the present invention are illustrative only. The polymers may be prepared by condensation polymerizations such as Wittig reaction, Horner-Emmons reaction, Knoevenagel condensation, Heck reaction, or a precursor method (Science, 1995, 269, 376), preferably by a Horner-Emmons reaction or a Knoevenagel reaction. According to the present invention, the above mentioned polymers were prepared by a Horner-Emmons reaction between an

aromatic dicarboxyaldehyde and a diphosphate, or a Knoevenagel reaction using an aromatic dicarboxyaldehyde and a dicyano compound in the presence of a strong base such as potassium t-butoxide or sodium hydride. The synthetic schemes for polymers and monomers are illustrated in Schemes 1-6.

FIG. 1 illustrates the basic structure used to construct organic EL devices. It is a bi-layer structure including a hole transport layer 30 and an electron transport layer 40. The electron transport layer 40 is also the emissive layer from which electroluminescence originates. Together they form the EL medium 50. The anode layer 20 is adjacent to the hole transport layer 30 and the cathode 60 is adjacent to the electron transport layer 40. The substrate is layer 10. This figure is for illustration only and the individual layer thickness is not scaled according to the actual thickness.

FIG. 2 illustrates an alternative construction of the EL device. It is a modified bi-layer structure. The EL medium contains an emissive layer between the hole transport layer and the electron transport layer. This emissive layer is the layer where electroluminescence originates. Thus, layer 300 is the hole transport layer, layer 400 is the emissive layer, layer 500 is the electron transport layer, and together they form the electroluminescent medium 600. Layer 200 is the anode and layer 700 is the cathode. The substrate is layer 100. This figure is for illustration only and the individual layer thickness is not scaled according to the actual thickness.

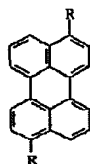
The bi-layer EL devices are the basic structure providing high luminous efficiency and low operating voltage. Alternative EL device structures have been demonstrated to provide improved device performance. These alternative structures include features in addition to the basic bi-layer structure such as the following structure A) hole injection layer as disclosed in commonly-assigned U.S. Patent No. 4,356,429; B) cathode modification with alkaline or alkaline halides as disclosed in commonly-assigned U.S. Patent No. 5,776,622; C) anode modification with plasma-deposited fluorocarbons as disclosed in commonly-assigned U.S. Patent Application No. 09/191,705; and D) doped

emitter layer inserted between the hole transport and electron transport layer as disclosed in commonly-assigned U.S. Patent No. 4,769,292.

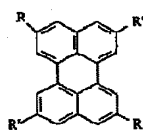
FIG. 3 illustrates another alternative construction of an EL device. It is a single-layer structure comprising an emitting layer 3000, sandwiched between an anode 2000 and cathode 4000. The emitting layer 3000 also acts as a charge carrier layer. Thus, single layer 3000 is the electroluminescent medium. The substrate is layer 1000. This figure is for illustration only and the individual layer thickness is not scaled according to the actual thickness.

A preferred EL device structure of this invention is a single-layer structure including an anode, a cathode, and single layer of electroluminescent medium. This electroluminescent layer is the emissive layer, and is also capable of transporting electrons as well as holes. The principle function of this layer is to provide efficient emissive centers for electroluminescence. This layer can include one of the above mentioned polymers or the blend of two or more polymers, or polymers doped with one or more fluorescent dyes (FD) or other light-emitting material. The fluorescent dye is usually present in an amount on the order of a few molar percent or less of the host polymer and it is sufficient to cause the EL emission to be predominantly that of the fluorescent dye. Using this method, highly efficient EL devices can be constructed. Simultaneously, the color of the EL devices can be tuned using fluorescent dyes of different emission wavelengths. By using a mixture of fluorescent dyes, EL color characteristics of the combined spectra of the individual fluorescent dyes are produced. This dopant scheme has been described in considerable detail for EL devices in commonly-assigned U.S. Patent No. 4,769,292. An important criterion for choosing a fluorescent dye as a dopant capable of modifying the hue of light emission when present in a host material is a comparison of their energy bandgap. For efficient energy transfer from the host to the dopant molecule, a necessary condition is that the energy bandgap of the dopant is smaller than that of the host polymer. Preferred fluorescent dyes used as the dopant in the emissive layer include but are not limited to coumarins, stilbenes, distyrylstilbenes, anthracene derivatives, tetracene, perlenes, rhodamines, and arylamines.

The molecular structures of the preferred fluorescent dyes for the emissive layer in the EL device are listed as follows:

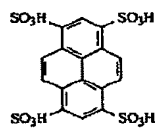


FD 1 R=H

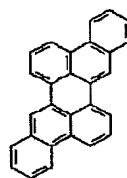
FD 2 R=CO<sub>2</sub>Pr-i

FD 3 R=H, R'=t-Bu

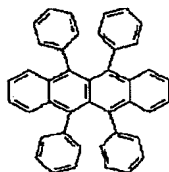
FD 4 R=R'=t-Bu



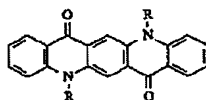
FD 5



FD 6



FD 7

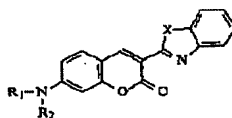


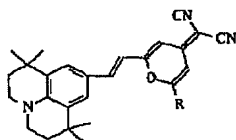
FD 8 R=H

FD 9 R=Me

FD 10 R=Pr-i

FD 11 R=2-ethylhexyl

FD 12  $R_1=R_2=Me$ , X=OFD 13  $R_1=R_2=hexyl$ , X=OFD 14  $R_1=R_2=phenyl$ , X=OFD 15  $R_1=R_2=Me$ , X=SFD 16  $R_1=R_2=hexyl$ , X=SFD 17  $R_1=R_2=phenyl$ , X=S



FD 18 R=n-hexyl

FD 19 R=phenyl

The above mentioned polymers can be deposited as high quality transparent thin films by spin-coating or inkjet printing the polymer solutions. Preferably, the spin-coating technique is used to form layer 3000, and preferably, only one polymer is deposited as single layer of electroluminescent medium.

Preferred materials for use in forming the anode modified with fluorocarbons are disclosed in commonly-assigned U.S. Patent Application No. 09/191,705.

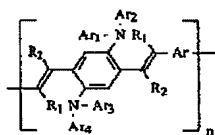
Preferred materials for use in forming the cathode of the EL devices of this invention are Mg, Li, or alloys of these materials as disclosed in U.S. Patent No. 5,429,884 and commonly-assigned U.S. Patent No. 5,776,622.

#### EXAMPLES

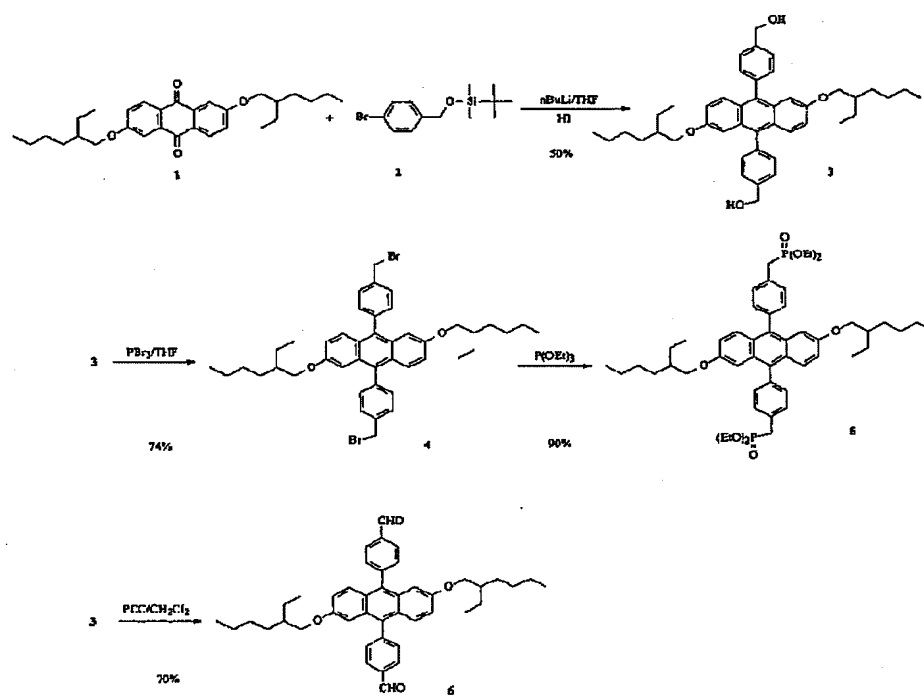
The invention and its advantages are further illustrated by the following specific examples:

##### Synthesis of Monomers

Monomers to be used in the present invention are illustrative only. Any monomers can be used as long as the polymer formed satisfies the general formula:

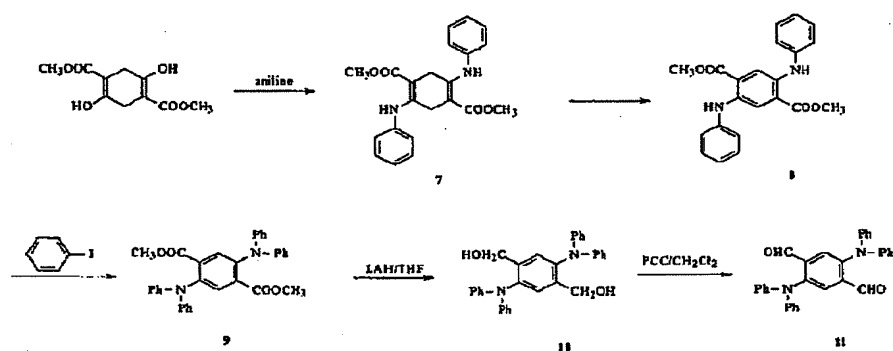


Typical monomer and polymer synthesis is illustrated in Schemes 1-6.

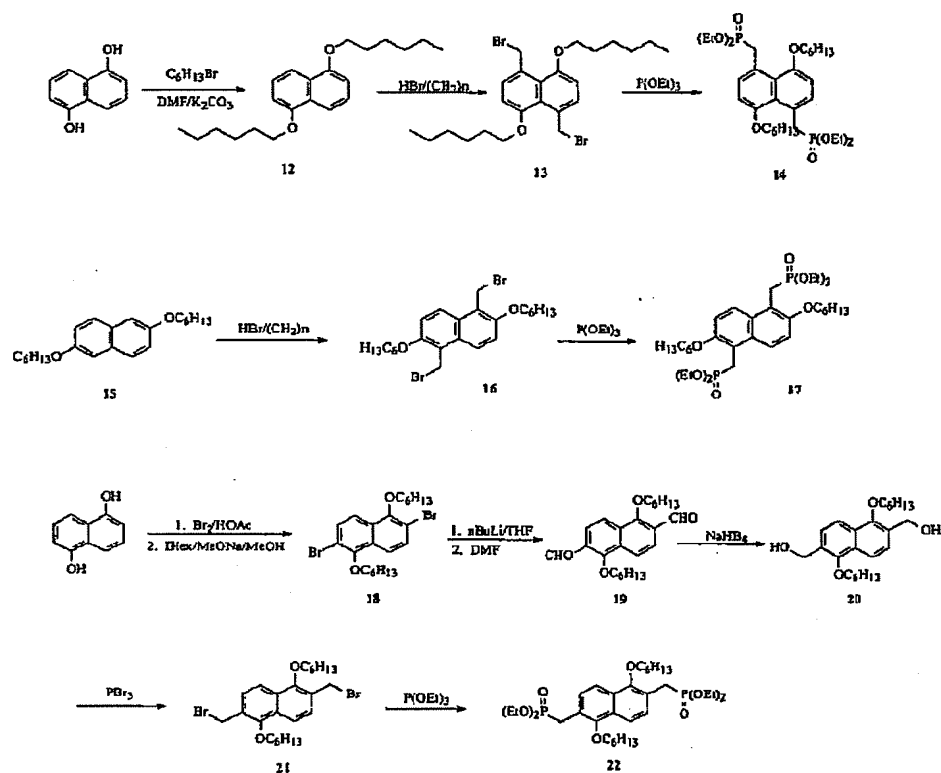


Scheme 1

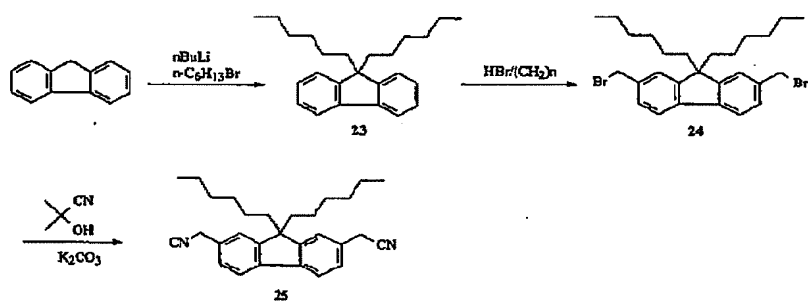




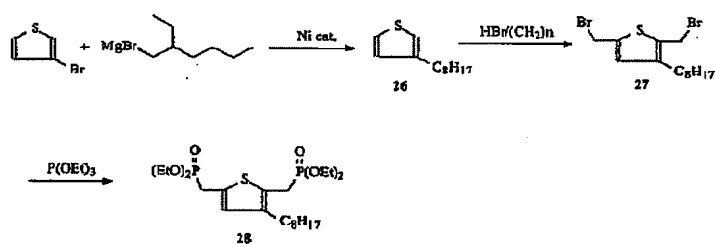
Scheme 2



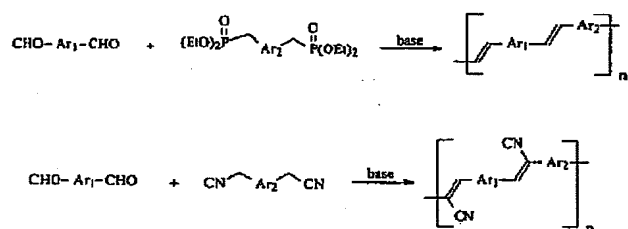
Scheme 3



Scheme 4



Scheme 5



Scheme 6

**Example 1: synthesis of 2,6-bis(2-ethylhexyloxy)anthraquinone (compound 1)**

2,6-Dihydroxyanthraquinone (100.0 g, 0.42 mol) and 2-ethylhexyl bromide (165.0 g, 0.86 mol) were dissolved in 1 L of DMF. To this solution was added anhydrous  $K_2CO_3$  (120.0 g, 0.87 mol). The reaction was heated at 90 °C overnight. Most of DMF was removed and 500 mL of water was added. The reaction was extracted with ether (3x400 mL), washed with brine (1x200 mL), and dried over  $MgSO_4$ . Solvent was removed and the crude product was recrystallized from methanol to give yellow powdery product 125.21 g (65% yield).  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 0.92-0.98 (m, 12H,  $CH_3$ ), 1.34-1.54 (m, 16H), 1.75-1.81 (m, 2H,  $CH(CH_3)$ ), 4.02 (d,  $J = 5.5$  Hz, 4H,  $OCH_2$ ), 7.19 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 7.70 (s, 2H), 8.19 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H);  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ ): 11.12, 14.06, 23.04, 23.88, 29.08, 30.51, 39.34, 71.34, 110.64, 120.84, 127.00, 129.62, 135.88, 164.29, 182.27. M.p. 49-51 °C; FD-MS:  $m/z$  464 ( $M^+$ ).

**Example 2: synthesis of 4-bromo-2-t-butyltrimethylsilyloxymethylbenzene (compound 2)**

To a 1-L round-bottomed flask were added 4-bromobenzyl alcohol (100.0 g, 0.53 mol), imidazole (91.0 g, 1.34 mol), t-butyltrimethylsilyl chloride (TBDMS-Cl) (96.5 g, 0.64 mol), and DMF 100 mL. The reaction mixture was stirred at room temperature under nitrogen overnight. The reaction was poured into water and extracted with ether three times and the combined organic phase was washed with water three times and dried over  $MgSO_4$ . After solvent was removed, the product was obtained as light yellow liquid 154 g (62% yield).  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 0.07 (s, 9H), 0.91 (s, 6H), 4.65 (s, 2H), 7.17 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2H), 7.42 (s,  $J = 8.3$  Hz, 2H);  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ ): -1.71, 21.93, 29.48, 67.89, 124.13, 131.27, 134.82, 144.02; FD-MS:  $m/z$  301 ( $M^+$ ).

**Example 3: synthesis of 2,6-bis(2-ethylhexyloxy)-9,10-di(4-hydroxymethylphenyl)anthracene (compound 3)**

Compound 2 (67.2 g, 0.22 mol) was dissolved in 300 mL of anhydrous THF and cooled to -78 °C. To this solution was added  $n-BuLi$  (2.5 M in hexane, 86 mL, 0.22 mol) slowly to maintain the temperature lower than -60

°C. After addition, the orange-yellow solution was stirred at -78 °C for an hour. Compound 1 (30.0 g, 0.065 mol) was dissolved in 200 mL of anhydrous THF and added dropwise to the above cooled solution. TLC analysis indicated the completion of the reaction. The reaction was warmed up slightly and HI solution (57% in water, 145 g, 0.65 mol) was added slowly to quench the reaction and to de-protect the TBDMS group. The deep brown reaction was heated at reflux for 10 min. and most of the solvent was removed under reduced pressure. The reaction mixture was then extracted with methylene chloride three times. The combined organic phase was washed with saturated sodium metabisulfate solution, water, and brine, and dried over MgSO<sub>4</sub>. The crude product was obtained as brown viscous oil and was purified by column chromatography on silica gel with 20:80 ether:hexane as eluent. The pure product was obtained as light green-yellow solid 20.2 g (48% yield). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 0.82-0.89 (m, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.26-1.43 (m, 16H), 1.60-1.66 (m, 2H), 1.85 (s, br, 2H, OH), 3.72 (d, J = 5.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.89 (s, 4H, benzylic), 6.84 (d, J = 2.0 Hz, 2H), 7.00 (dd, J<sub>1</sub> = 9.3 Hz, J<sub>2</sub> = 2.2 Hz, 2H), 7.47 (d, J = 7.9 Hz, 4H, phenyl ring), 7.52 (d, J = 9.7 Hz, 2H), 7.61 (d, J = 7.8 Hz, 4 H, phenyl ring); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): 11.17, 14.03, 23.00, 23.89, 29.08, 30.64, 39.16, 65.37, 70.17, 103.90, 120.07, 126.98, 127.13, 128.07, 129.56, 131.46, 134.74, 138.95, 139.85, 155.71; M.p. 110-112 °C; FD-MS: m/z 646 (M<sup>+</sup>).

**Example 4: synthesis of 2,6-bis(2-ethylhexyloxy)-9,10-di(4-bromomethylphenyl)anthracene (compound 4)**

Compound 3 (4.40 g, 6.8 mmol) was dissolved in 25 mL of anhydrous THF and cooled to 0 °C. PBr<sub>3</sub> (1.3 mL, 17 mmol) was added dropwise. The reaction was stirred at room temperature overnight and then quenched with water, extracted with methylene chloride. The combined organic phase was washed with brine and dried over MgSO<sub>4</sub>. The crude product was purified by column chromatography on silica gel using 15:85 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:hexane as eluent to give 3.90 g of yellow crystals (74% yield). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 0.82-0.88 (m, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.23-1.42 (m, 16H), 1.61-1.69 (m, 2H), 3.71 (d, J = 5.7 Hz, OCH<sub>2</sub>), 4.67 (s, 4H, benzylic), 6.78 (d, J = 2.4 Hz, 2H), 7.00 (dd, J<sub>1</sub> = 9.5 Hz,

$J_2=2.4$  Hz, 2H), 7.43 (d,  $J=8.0$  Hz, 4H, phenyl ring), 7.49 (d,  $J=9.5$  Hz, 2H), 7.62 (d,  $J=8.0$  Hz, 4H, phenyl ring);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 11.15, 14.06, 23.04, 23.88, 29.03, 30.62, 33.46, 39.06, 70.36, 103.83, 120.29, 126.81, 127.98, 129.27, 129.53, 131.68, 134.40, 136.91, 139.84, 155.80; M.p. 105-107 °C; FD-MS:  $m/z$  772 ( $\text{M}^+$ ).

**Example 5: synthesis of 2,6-bis(2-ethylhexyloxy)-9,10-di(4-methylenediethylphosphate phenyl)anthracene (compound 5)**

Compound 4 (3.80 g, 4.9 mmol) and triethyl phosphite 95 mL, 29 mmol) were placed in a 50-mL round-bottomed flask and heated to 100 °C for 4 hours. After cooled to room temperature, the product was recrystallized from hexane to give 3.94 g of cream color fine needle crystals (90% yield).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 0.83-0.89 (m, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 1.27-1.43 (m, 28H), 1.59-1.66 (m, 2H), 3.34 (d,  $J=41.7$  Hz, 4H, benzylic), 3.71 (d,  $J=5.3$  Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.08-4.18 (m,  $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2$ , 8H), 6.84 (d,  $J=2.3$  Hz, 2H), 6.99 (dd,  $J_1=9.5$  Hz,  $J_2=2.4$  Hz, 2H), 7.42 (d,  $J=7.8$  Hz, 4H, phenyl ring), 7.48 (d,  $J=9.5$  Hz, 2H), 7.55 (dd,  $J_1=8.0$  Hz,  $J_2=2.2$  Hz, 4H, phenyl ring);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 11.21, 14.04, 16.46, 16.54, 23.01, 23.92, 29.14, 30.66, 32.89, 34.72, 39.37, 62.20, 62.29, 70.02, 103.95, 120.00, 127.00, 128.06, 129.56, 129.99, 130.08, 130.71, 130.83, 131.44, 131.47, 134.67, 138.12, 138.17, 155.76; M.p. 94-96 °C; FD-MS:  $m/z$  886 ( $\text{M}^+$ ).

**Example 6: synthesis of 2,6-bis(2-ethylhexyloxy)-9,10-di(4-formylphenyl)anthracene (compound 6)**

Compound 3 (10.0 g, 0.015 mol) was dissolved in 180 mL of methylene chloride and pyridinium chlorochromate (PCC) (8.0 g, 0.037 mol) was added. The reaction was stirred at room temperature overnight. The reaction was quenched with 100 mL of water and stirred for 1 h. The deep brown reaction mixture was filtered through a pad of celite and was extracted with methylene chloride three times. The combined organic phase was washed with dilute HCl, water, and brine, and dried over  $\text{MgSO}_4$ . The crude product was purified by column chromatography on silica gel with 1:1  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :hexane as eluent to give pure product as bright yellow crystals 7.0 g (70% yield).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 0.82-0.88 (m, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 1.20-1.43 (m, 16H), 1.60-1.68 (m, 2H), 3.70 (d,

$J = 5.5$  Hz,  $\text{OCH}_2$ ), 6.73 (d,  $J = 2.2$  Hz, 2H), 7.04 (dd,  $J_1 = 9.5$  Hz,  $J_2 = 2.4$  Hz, 2H), 7.44 (d,  $J = 9.5$  Hz, 2H), 7.67 (d,  $J = 8.0$  Hz, 4H, phenyl ring), 8.15 (d,  $J = 8.0$  Hz, 4H, phenyl ring), 10.21 (s, 2H, aldehyde);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 11.13, 14.02, 22.97, 23.87, 29.07, 30.59, 39.12, 70.22, 103.37, 120.80, 127.59, 129.12, 130.00, 132.03, 134.01, 135.69, 146.38, 156.10, 192.00; M.p. 125-127 °C; FD-MS:  $m/z$  642 ( $\text{M}^+$ ).

**Example 7: synthesis of dimethyl 2,5-bis(diphenylamino)-3,6-dihydroterephthalate (compound 7)**

Dimethyl succinylsuccinate (DMSS, 50 g, 0.22 mol) is placed into a round-bottomed flask. Aniline (100 ml) is used in excess as a solvent and the reaction mixture is heated to 100° C for 2 hours during which a solid precipitated out of solution. TLC analysis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :Hexane/1:1) showed the presence of DMSS so the reaction temperature was increased to 120° C and stirred for additional 4 hours. The reaction was cooled, and EtOH was added. The product was collected by vacuum filtration. The crude product was washed with additional EtOH until washings were almost colorless. The product was oven dried to give an orange solid 82 g (quantitative yield).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 3.39 (s, 4H), 3.65 (s, 6H,  $\text{COOCH}_3$ ), 7.09-7.38 (m, 10H, aromatics), 10.62 (s, 2H, NH);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 27.65, 50.84, 88.71, 124.63, 124.75, 129.12, 139.35, 156.74, 169.31; M.p. 236-238 °C; FD-MS:  $m/z$  378 ( $\text{M}^+$ ).

**Example 8: synthesis of dimethyl 2,5-bis(diphenylamino)terephthalate (compound 8)**

Compound 7 (80 g, 0.21 mol) was dissolved in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and heated gently during which the solution turned dark red in color. TLC ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :hexane/1:1) was used to monitor the reaction. Once all starting material was gone,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  was partially removed by rotary evaporation and replaced with EtOH. Once all the  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  was removed, the red solid was collected by vacuum filtration while hot and washed with EtOH until washings are almost colorless.

Product was collected and oven dried to give 73 g red solid (92 % yield). ).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 3.83 (s, 6H,  $\text{COOCH}_3$ ), 7.00-7.34 (m, 10H, aromatics), 8.00 (s, 2H, aromatics), 8.56 (s, br, 2H, NH);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 52.20, 118.58, 118.96, 119.71, 122.06, 129.38, 137.71, 141.88, 167.78; M.p. 164-166 °C; FD-MS:  $m/z$  376 ( $\text{M}^+$ ).

**Example 9: synthesis of dimethyl  $\text{N}_2\text{N}_2\text{N}_2$ -tetraphenyl 2,5-diaminoterephthalate (compound 9)**

Compound 8 (40 g, 0.11 mol), iodobenzene (200 ml, 1.79 mol),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (20 g, 0.14 mol), and copper (1.4 g, 0.022 mol) were all placed in a round-bottomed flask under  $\text{N}_2$ . The mixture was heated at 185° C for 24 hours. TLC ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :hexane/1:1) indicated the completion of the reaction. The reaction was cooled and  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  was added. After filtering and washing with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , the filtrate was concentrated to give a suspension. EtOH was added and the resulting precipitate was collected by filtration and washed with EtOH. The product was oven dried to give a yellow solid 45 g (80 % yield).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 3.35 (s, 6H,  $\text{COOCH}_3$ ), 6.96-7.28 (m, 20H, aromatics), 8.44 (s, 2H, aromatics);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 51.94, 122.69, 123.00, 129.18, 131.00, 132.47, 142.17, 147.32, 166.76; M.p. 249-251 °C; FD-MS:  $m/z$  528 ( $\text{M}^+$ ).

**Example 10: synthesis of 1,4-dihydroxymethyl-2,5-bis( $\text{N}_2\text{N}$ -diphenylamino)benzene (compound 10)**

$\text{LiAlH}_4$  (6.4 g, 0.17 mol) was placed under  $\text{N}_2$  in a round-bottomed flask equipped with a reflux condenser. The flask was charged with anhydrous THF (400 ml) and the suspension was cooled to 0° C. Compound 9 (40 g, 0.076 mol) was added in portions over 60 min. The mixture was warmed to room temperature for 15 min. and then refluxed for 45 min. TLC ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :hexane/1:1) the completion of the reaction. The reaction was cooled to 0° C and quenched carefully with water. After stirring for 30 minutes, ether was added. The aqueous layer was extracted 4 times with ether. The combined organic phase was dried over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and concentrated to give a brown solid. This solid was recrystallized from toluene to give a yellow solid 34 g (95% yield). AA8790-138). 4.36 (s, 4H,



benzylic), 7.00-7.50 (m, 22H, aromatics); M.p. 208-210 °C; FD-MS:  $m/z$  472 ( $M^+$ ).

**Example 11: synthesis of 2,5-bis(N,N-dipheylamino)-terephthalaldehyde (compound 11)**

Pyridinium Chlorochromate (PCC, 30 g, 0.064 mol) and anhydrous  $CH_2Cl_2$  (350 ml) are placed in a flask under  $N_2$ . Compound 10 was added in portions during which time the mixture turns black. TLC ( $CH_2Cl_2$ :hexane/1:1) indicated the disappearance of the starting material after 90 minutes while a new red spot appeared. The entire reaction mixture was filtered over a pad of celite on a fritted funnel. The funnel is washed thoroughly with  $CH_2Cl_2$  until the washings are almost colorless. The filtrate was concentrated and purified using column chromatography ( $CH_2Cl_2$ :hexane/1:1). After concentrating the pure fractions from the column, hexane was added and the product was collected by vacuum filtration and washed with additional hexane. The product was oven dried to give a dark red crystalline solid 21.5 g (72 % yield).  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 7.01-7.06 (m, 12H), 7.24-7.29 (m, 8H), 7.61 (s, 2H), 10.13 (s, 2H), ;  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ ): 123.13, 123.53, 129.10, 129.80, 136.49, 146.49, 148.34, 189.51; M.p. 260-262 °C; FD-MS:  $m/z$  468 ( $M^+$ ).

**Example 12: synthesis of 1,5-bis(hexyloxy)naphthalene (compound 12)**

To a 500 mL round-bottomed flask were added 1,5-dihydroxynaphthalene (15.0 g, 0.094 mol), potassium carbonate (27.2 g, 0.2 mol), n-hexylbromide (32.5 g, 0.2 mol), and 200 mL of DMF. The reaction was heated to 90 °C overnight, cooled to room temperature, and poured into 700 mL of water. The dark brown precipitate was filtered and washed with methanol. The crude product was refluxed in methanol and then filtered to give light green solid 25.2 g (80% yield).  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 0.92 (t,  $J$  = 6.5 Hz, 6H), 1.35-1.41 (m, 8H), 1.52-1.57 (m, 4H), 1.85-1.92 (m, 4H), 4.10 (t,  $J$  = 6.4 Hz, 4H), 6.81 (d,  $J$  = 7.6 Hz, 2H), 7.30-7.36 (m, 2H), 7.84 (d,  $J$  = 8.3 Hz); M.p. 92-93 °C.

**Example 13: synthesis of 1,5-bis(bromomethyl)-4,8-bis(hexyloxy)naphthalene (compound 13)**

Compound 12 (10.0 g, 0.030 mol) and paraformaldehyde (1.92 g, 0.064 mol) were dissolved in 10 mL of acetic acid and HBr in acetic acid solution (33% in acetic acid, 12.3 mL, 0.064 mol). The reaction was heated at 50 °C for 5 h and cooled to room temperature. The greenish precipitate was filtered, washed with water, methanol, and dried. The crude product was recrystallized from hexane to yield off-white needle like crystal 14.7 g (94% yield). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 0.92 (t, J = 6.5 Hz, 6H), 1.36-1.41 (m, 8H), 1.51-1.57 (m, 4H), 1.99-2.09 (m, 4H), 4.13 (t, J = 6.4 Hz, 4H), 5.31 (s, 4H), 6.84 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.37 (d, J = 8.2 Hz, 2H); M.p. 105-107 °C.

**Example 14: synthesis of 4,8-bis(hexyloxy)-1,5-bis(methylenediethylphosphate)naphthalene (compound 14)**

To a 50 mL round-bottomed flask were added compound 13 (9.0 g, 0.017 mol) and triethyl phosphite (7.5 mL, 0.044 mol). The mixture was heated to 100 °C for 4 hours and cooled to room temperature. The crude product was purified by column chromatography on silica gel using 10:90 acetone:methylene chloride as an eluent to give light brown solid which was recrystallized from hexane to give pure product as off-white needle like crystals 6.5 g (59% yield). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 0.92 (t, J = 6.8 Hz), 1.08 (t, J = 7.1 Hz), 1.36-1.41 (m, 8H), 1.47-1.54 (m, 4H), 1.95-2.05 (m, 4H), 3.75-3.91 (m, 8H), 4.06-4.14 (d and t overlap, 8H, benzylic and OCH<sub>2</sub>), 4.14 (s, 4H), 6.80 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.23-7.27 (m, 2H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): 13.94, 16.23, 16.31, 22.52, 25.94, 28.84, 31.60, 33.92, 35.76, 61.34, 61.43, 68.84, 106.28, 106.29, 119.77, 119.92, 130.14, 130.24, 156.04; M.p. 80-82 °C; FD-MS: m/z 628 (M<sup>+</sup>).

**Example 15: synthesis of 2,6-bis(hexyloxy)naphthalene (compound 15)**

2,6-Dihydroxynaphthalene (30.0 g, 0.19 mol) reacted with n-hexylbromide (97.5 g, 0.59 mol) in the presence of potassium carbonate (81.6 g, 0.59 mol) in 400 mL of DMF at 90 °C overnight. The reaction was poured into 700 mL of water and the precipitate was filtered, washed with water and methanol, and dried. The crude product was recrystallized from methanol to give

light gray solid 41.3 g (67% yield).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 0.91 (t,  $J = 6.9$  Hz, 6H), 1.32-1.40 (m, 8H), 1.44-1.54 (m, 4H), 1.77-2.86 (m, 4H), 4.02 (t,  $J = 6.6$  Hz, 4H), 7.06-7.12 (m, 4H), 7.60 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H); M.p. 78-79 °C.

**Example 16: synthesis of 1,5-bis(bromomethyl)-2,6-bis(hexyloxy)naphthalene (compound 16)**

Compound 15 (9.0 g, 0.030 mol) and paraformaldehyde (1.87 g, 0.062 mol) were dissolved in 40 mL of acetic acid and HBr in acetic acid solution (30% in acetic acid, 12.4 mL, 0.062 mol). The reaction was heated at 50 °C for 5 h and cooled to room temperature. The light purple precipitate was filtered, washed with water, methanol, and dried. The crude product was recrystallized from hexane to yield off-white needle like crystal 9.0 g (58% yield).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 0.93 (t,  $J = 6.9$  Hz, 6H), 1.37-1.42 (m, 8H), 1.51-1.61 (m, 4H), 1.84-1.93 (m, 4H), 4.18 (t,  $J = 6.4$  Hz, 4H), 5.07 (s, 4H), 7.35 (d,  $J = 9.3$  Hz, 2H), 8.03 (d,  $J = 9.3$  Hz, 2H); M.p. 110-112 °C.

**Example 17: synthesis of 2,6-bis(hexyloxy)-1,5-bis(methylenediethylphosphate)naphthalene (compound 17)**

To a 50 mL round-bottomed flask were added compound 16 (8.0 g, 0.16 mol) and triethyl phosphite (13 mL, 0.078 mol). The mixture was heated to 100 °C for 4 hours. Excess of triethyl phosphite was distilled off. The crude product was purified by column chromatography on silica gel using 10:90 acetone:methylene chloride as an eluent to give light orange solid which was recrystallized from hexane to give pure product as off-white needle like crystals 5.0 g (51% yield).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 0.92 (t,  $J = 7.0$  Hz, 6H), 1.15 (t,  $J = 7.0$  Hz, 12H), 1.34-1.53 (m, 12H), 1.79-1.89 (m, 4H), 3.71 (d,  $J = 22.0$  Hz, 2H), 3.91-3.96 (m, 8H), 4.10 (t,  $J = 6.6$  Hz, 4H), 7.28 (d,  $J = 9.5$  Hz, 2H), 8.02 (d,  $J = 9.5$  Hz, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 13.99, 16.25, 16.33, 22.60, 25.78, 29.68, 31.64, 61.75, 61.84, 69.41, 113.73, 113.88, 114.66, 114.70, 125.12, 125.20, 128.78, 152.81; M.p. 101-102 °C; FD-MS:  $m/z$  628 ( $\text{M}^+$ ).

**Example 18: synthesis of 2,6-dibromo-1,5-bis(hexyloxy)naphthalene (compound 18)**

1,5-Dihydroxynaphthalene (20.0 g, 0.125 mol) was dissolved in 400 mL of acetic acid and cooled to 0 °C. To this solution was added bromine (40.1 g, 0.250 mol) dropwise. The reaction was stirred at room temperature for an hour after addition and cooled in ice bath. The crystals were collected by filtration, washed with water, and dried to give light gray solid 2,6-dibromo-1,5-dihydroxynaphthalene 36.1 g (90% yield). The product (36.0 g, 0.114 mol) was mixed with sodium methoxide (13.0 g, 0.24 mol), and iodohexane (50.0 g, 0.24 mol) in 320 mL of methanol. The mixture was refluxed overnight and cooled to room temperature. The dark solid was collected, washed with water and methanol, and dried. The crude product was dissolved in methylene chloride and then passed through a short pad of silica gel to remove the dark polar impurities. The product was then recrystallized from methanol to give white flaky crystals 25.5 g (60% yield).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 0.93 (t,  $J = 6.8$  Hz, 6H), 1.36-1.41 (m, 8H), 1.55-1.60 (m, 4H), 1.88-1.98 (m, 4H), 4.06 (t,  $J = 6.6$  Hz, 4H), 7.58 (d,  $J = 9.0$  Hz, 2H), 7.73 (d,  $J = 9.0$  Hz, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 14.03, 22.61, 25.69, 30.23, 31.69, 74.62, 113.73, 119.31, 130.11, 131.03, 148.04, 152.86; M.p. 41-43 °C; FD-MS:  $m/z$  486 ( $\text{M}^+$ ).

**Example 19: synthesis of 1,6-bis(hexyloxy)naphthalene-2,6-dicarboxaldehyde (compound 19)**

Compound 18 (13.0 g, 0.027 mol) was dissolved in 110 mL of anhydrous THF and cooled to -78 °C under dry nitrogen. To this solution was added slowly  $n\text{BuLi}$  solution (2.5 M in hexane, 32 mL, 0.080 mol) via a syringe to maintain the temperature lower than -60 °C. After addition the solution was stirred at -78 °C for 1 h. Anhydrous DMF (17 mL, 0.21 mol) was added via a syringe. The reaction was stirred at room temperature overnight. The reaction was quenched with water and extracted with ether (3x100 mL). The organic phase was washed with brine and dried over  $\text{MgSO}_4$ . After removal of the solvent the crude product was recrystallized from hexane to give 6.72 g of product as light yellow powder (65% yield).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 0.93 (t,  $J = 6.7$  Hz, 6H,

CH<sub>3</sub>), 1.37-1.42 (m, 8H, alkyl), 1.55-1.60 (m, 4H, alkyl), 1.95-2.00 (m, 4H, alkyl), 4.15 (t, J = 6.7 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 7.92 (d, J = 8.8 Hz, 2H, naphthyl), 7.89 (d, J = 8.8 Hz, 2H, naphthyl), 10.60 (s, 2H, CHO); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): 14.01, 22.59, 25.65, 30.25, 31.63, 79.50, 119.53, 123.69, 127.51, 133.19, 161.56, 189.51; M.p. 50-52 °C; FD-MS: m/z 384 (M<sup>+</sup>).

**Example 20: synthesis of 1,5-bis(hexyloxy)-2,6-bis(hydroxymethyl)naphthalene (compound 20)**

To 30 mL of methanol and 20 mL of methylene chloride was added sodium boron hydride (1.90 g, 50 mmol) at 0 °C. The mixture was stirred for 10 min and dialdehyde compound 19 (3.25 g, 8.4 mmol) dissolved in 10 mL of methylene chloride was added slowly through an additional funnel. The reaction was stirred at room temperature overnight and quenched with 30 mL of 1 M KOH and stirred for 30 min. The reaction was extracted with methylene chloride 3 times, washed with water, and dried over MgSO<sub>4</sub>. The crude product was an off-white solid and was pure enough for next step, 2.91 g (88% yield). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 0.93 (t, J = 6.8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.37-1.42 (m, 8H, alkyl), 1.51-1.58 (m, 4H, alkyl), 1.87-1.97 (m, 4H, alkyl), 2.19 (s, br, 2H, OH), 4.00 (t, J = 6.7 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.88 (s, 4H, benzylic), 7.50 (d, J = 8.6 Hz, 2H, naphthyl), 7.84 (d, J = 8.6 Hz, 2H, naphthyl).

**Example 21: synthesis of 2,6-bis(bromomethyl)-1,5-bis(hexyloxy)naphthalene (compound 21)**

Dialcohol compound 20 (2.90 g, 7.5 mmol) was dissolved in 15 mL of anhydrous THF and cooled to 0 °C. To this solution was added PBr<sub>3</sub> (1.7 mL, 18 mmol) in 5 mL of THF. The reaction was stirred at room temperature overnight, quenched with water, and extracted with ether. The crude product was purified by column chromatography on silica gel using 5:95 ether:hexane as an eluent to give light yellow crystal 2.61 g (68% yield). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 0.94 (t, J = 6.8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.39-1.44 (m, 8H, alkyl), 1.55-1.62 (m, 4H, alkyl), 1.92-2.01 (m, 4H, alkyl), 4.10 (t, J = 6.6 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.73 (s, benzylic, 4H), 7.49 (d, J = 8.7 Hz, 2H, naphthyl), 7.84 (d, J = 8.7 Hz, 2H, naphthyl). M.p. 58-60 °C.

**Example 22: synthesis of 1,5-bis(hexyloxy)-2,6-bis(methylenediethylphosphate)naphthalene (compound 22)**

Dibromo compound 21 (2.50 g, 4.9 mmol) and triethyl phosphite (2 mL, 12 mmol) were mixed and heated at 100 °C for 4 h. The crude product was recrystallized from hexane to give white crystals and the mother liquor was purified by column chromatography on silica gel using 20:80 acetone:hexane as an eluent. Total yield 2.34 g (76 % yield). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 0.94 (t, J = 6.8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.26 (t, J = 7.1 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.38-1.43 (m, 8H, alkyl), 1.53-1.63 (m, 4H, alkyl), 1.88-1.98 (m, 4H, alkyl), 3.39 (d, J = 21.7 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.99-4.12 (m, 8H, POCH<sub>2</sub>), 7.55 (d, J = 8.8 Hz, 2H, naphthyl), 7.79 (d, J = 8.8 Hz, 2H, naphthyl); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): 13.98, 16.28, 16.35, 22.59, 25.77, 26.14, 27.99, 30.40, 31.72, 61.97, 62.06, 75.09, 118.14, 120.62, 120.72, 128.30, 128.30, 129.12, 153.51, 153.53, 153.64; M.p. 48-50 °C; FD-MS: m/z 628 (M<sup>+</sup>).

**Example 23: synthesis of 9,9'-dihexylfluorene (compound 23)**

Fluorene (23.0 g, 0.14 mol) was dissolved in 200 mL of anhydrous THF and cooled to -78 °C. To this solution was added slowly n-BuLi (2.5 M in hexane, 65 mL, 0.16 mol) and the red solution was stirred at low temperature for an hour. n-Hexyl bromide (27.4 g, 0.17 mol) dissolved in 20 mL of THF was added to the above solution. The reaction was stirred at low temperature for 2 hours and n-BuLi (2.5 M in hexane, 65 mL, 0.16 mol) was added again and the reaction was stirred for an hour. After that, n-hexyl bromide (27.4 g, 0.17 mol) was added and the reaction was left stirring overnight. The green reaction was quenched with water, and the yellow solution was extracted with ether. The combined organic phase was dried over MgSO<sub>4</sub>. The crude product was purified by vacuum distillation to yield pure product 42.3 g (93% yield) as clear viscous oil. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 0.57-0.66 (m, 4H), 0.75 (t, J = 6.7 Hz, 6H), 0.86-0.90 (m, 4H), 1.02-1.11 (m, 8H), 1.91-1.97 (m, 4H), 7.28-7.34 (m, 6H), 7.67-7.69 (m, 2H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): 13.97, 22.57, 23.74, 29.73, 31.50, 40.42, 55.02, 119.62, 122.83, 126.67, 126.96, 141.13, 150.69.

**Example 24: synthesis of 2,7-bis(bromomethyl)-9,9'-di(hexyl)fluorene (compound 24)**

Compound 23 (15.0 g, 0.045 mol) and paraformaldehyde (13.5 g, 0.45 mol) were dissolved in 90 mL of 30% HBr in acetic acid. The reaction was stirred at 70 °C overnight. The mixture was poured into 200 mL of water and extracted with methylene chloride. The crude product was purified by column chromatography on silica gel using hexane as an eluent to yield 11.2 g of pale yellow viscous oil. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 0.58-0.65 (m, 4H), 0.75 (t, J = 6.7 Hz, 6H), 1.03-1.11 (m, 12H), 1.92-1.98 (m, 4H), 4.57 (s, 4H), 7.32-7.35 (m, 4H), 7.61 (d, J = 7.7 Hz, 2H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): 13.96, 22.45, 23.65, 29.51, 31.34, 34.32, 40.07, 55.14, 120.02, 123.66, 127.98, 136.91, 140.74, 151.66.

**Example 25: synthesis of 2,7-bis(cyanomethyl)-9,9'-di(hexyl)fluorene (compound 25)**

Compound 24 (6.85 g, 0.013 mol) was dissolved in 50 mL of acetonitrile. To this solution was added potassium carbonate (4.55 g, 0.033 mol), dimethylcyano hydride (3.0 mL, 0.033 mol), and 0.15 g of crown-18-6. The reaction was stirred at room temperature overnight. The reaction was diluted with water, and extracted with ether. The crude product was purified by column chromatography on silica gel using 10:90 ethyl acetate:hexane as an eluent to yield pure product as white crystals 2.8 g (51% yield). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 0.58-0.65 (m, 4H), 0.75 (t, J = 6.7 Hz, 6H), 1.05-1.15 (m, 12H), 1.93-1.99 (m, 4H), 3.84 (s, 4H), 7.28-7.32 (m, 4H), 7.68 (d, J = 7.7 Hz, 2H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): 13.96, 22.54, 23.73, 23.91, 29.58, 31.46, 40.23, 55.46, 120.43, 122.42, 126.81, 128.93, 140.32, 151.97; M.p. 70-72 °C; FD-MS: m/z 412 (M<sup>+</sup>).

**Example 26: synthesis of 3-(2-ethylhexyl)thiophene (compound 26)**

Dry magnesium turnings (10.2 g, 0.42 mol) and 40 mL of anhydrous THF were placed in a three-necked round-bottomed flask. A crystal of iodine was added to initiate the Grignard reaction. 2-Ethylhexyl bromide (79.0 g, 0.41 mol) in 100 mL of anhydrous THF was then added dropwise to magnesium turnings. After the addition, the reaction was heated to reflux for 1 h, then cooled down to room temperature, and diluted with 100 mL of THF. In another flask

were added 3-bromothiophene (50.0 g, 0.31 mol), [1,3-bis(diphenylphosphino)propane]dichloronickel (1.7 g, 0.003 mol), and 100 mL of THF and the flask was cooled in an ice-bath. The Grignard reagent was added to the above solution via a cannula. After stirring at room temperature overnight, the reaction was quenched with 2N HCl, extracted with ethyl ether. The combined organic phase was washed with brine and dried over  $\text{MgSO}_4$ . The crude product was purified by column chromatography on silica gel using hexane as an eluent to give 27.5 g pure product as light yellow liquid (46% yield).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 0.84-0.89 (m, 6H), 1.19-1.33 (m, 8H), 1.53-1.57 (m, 1H), 2.56 (d,  $J = 6.8$  Hz, 2H), 6.87-6.90 (m, 2H), 7.19-7.23 (m, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 10.86, 14.12, 23.05, 25.70, 28.95, 32.58, 34, 40.46, 120.64, 124.79, 128.80, 141.93; FD-MS:  $m/z$  196 ( $\text{M}^+$ ).

**Example 27: synthesis of 2,5-bis(bromomethyl)-3-(2-ethylhexyl)thiophene (compound 27)**

Compound 26 (7.0 g, 0.036 mol) and paraformaldehyde (2.57 g, 0.086 mol) were dissolved in 3 mL of acetic acid and HBr solution (30% in acetic acid, 0.088 mol, 18 mL). The reaction was stirred at room temperature under nitrogen overnight. The reaction was diluted with 200 mL of ethyl ether, washed with water, saturated  $\text{NaHCO}_3$  solution and brine. After the solvent was removed, 9.6 g of light brown oil was obtained (70% yield) which was almost pure and used for next step reaction with further purification.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 0.84-0.91 (m, 6H), 1.19-1.33 (m, 8H), 1.53-1.61 (m, 1H), 2.45 (d,  $J = 7.2$  Hz, 2H), 4.63 (s, 4H), 6.81 (s, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 10.89, 14.09, 23.01, 25.33, 25.89, 26.66, 28.90, 32.73, 40.25, 130.49, 135.51, 140.00, 141.96; FD-MS:  $m/z$  380 ( $\text{M}^+$ ).

**Example 28: synthesis of 2,5-bis(methylenediethylphosphate)-3-(2-ethylhexyl)thiophene (compound 23)**

Compound 27 (9.6 g, 0.025 mol) and triethyl phosphite (10.8 mL, 0.063 mol) were placed in a 100-mL round-bottomed flask and heated to 100 °C for 4 hours. The crude product was purified by column chromatography on silica gel using 25:75 acetone:hexane as an eluent to give 9.0 g of light yellow oil (72%



yield).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 0.82-0.89 (m, 6H), 1.25-1.31 (m, 20H), 1.47-1.55 (m, 1H), 2.42 (d,  $J = 7.1$  Hz, 2H), 3.19-3.29 (m, 4H), 4.01-4.11 (m, 8H), 6.70 (s, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 10.90, 14.10, 16.38, 16.45, 16.46, 23.08, 25.70, 28.98, 32.66, 32.69, 32.70, 40.48, 40.48, 125.63, 129.37, 129.47, 139.91; FD-MS:  $m/z$  496 ( $\text{M}^+$ ).

#### Synthesis of Polymers

##### Example 29: General procedure for a Horner-Emmons reaction:

Equimolar dicarboxyaldehyde and diphosphate monomers were dissolved in anhydrous THF under nitrogen. To this solution was added 2.5 equivalent of NaH. The reaction was stirred at room temperature overnight under nitrogen. Small amount of benzaldehyde was added to endcap phosphate endgroup. The polymer was precipitated into methanol, filtered, re-dissolved in chloroform and precipitated twice from methanol. The resulting polymer was dried under vacuum at 45 °C overnight.

##### Example 30: General procedure for a Knoevenagel reaction:

Equimolar dicarboxyaldehyde and dicyano monomers were dissolved in a mixed solvent of 1:1 anhydrous THF and t-butyl alcohol under nitrogen. To this solution was added catalytic amount of potassium t-butoxide. The reaction was stirred at room temperature overnight under nitrogen. The polymer was precipitated into methanol, filtered, re-dissolved in chloroform and precipitated twice from methanol. The resulting polymer was dried under vacuum at 45 °C overnight.

#### EL Device Fabrication and Performance

##### Example 31

An EL device satisfying the requirements of the invention was constructed in the following manner. The organic EL medium has single layer of polymer thin film.

- a) An indium-tin-oxide (ITO) coated glass substrate was sequentially ultra-sonicated in a commercial detergent, rinsed with deionized water, degreased in toluene vapor and exposed to ultraviolet light and ozone for a few minutes.

- b) A toluene solution of a polymer (30 mg in 30 mL of solvent) was filtered through a 2  $\mu$ m Teflon filter. The polymer solution was then spin-coated onto ITO under a controlled spinning speed. The thickness of the polymer film was between 500-700 Angstroms.
- c) On the top of the polymer film was deposited a cathode layer of 2000 Angstroms thick consisting of a 10:1 atomic ratio of Mg and Ag.

The above sequence completed the deposition of the EL device. The device was then hermetically packaged in a dry glove box for protection against ambient environment.

Table 1 summarizes the characterization of the polymers prepared in the present invention. The synthesized polymers show high  $T_g$  and  $T_d$ . Absorption and emission spectra were obtained from dilute solutions, photoluminescence (PL) spectra from solid thin films of the polymers, and EL spectra were obtained from ITO/polymer/Mg:Ag EL devices. The fabrication of EL devices was illustrated in example 31. FIGS. 4 and 5 show the absorption, emission, PL and EL spectra of polymers 22 and 17 respectively. The voltage-current characteristics of the EL device of polymer 22 is shown in FIG 6.

**Table 1. Characterization of polymers according to Examples.**

Polymer	$M_w^a$	$T_g$ (°C)	$T_d$ (°C)	Absorption ( $\lambda_{max}$ nm) <sup>b</sup>	Emission ( $\lambda_{max}$ nm) <sup>b</sup>	EL ( $\lambda_{max}$ nm)
4	32000	121	412	509	555	556
1	67200	225	448	362	562	ND <sup>c</sup>
5	34700	237	454	403	521	ND
30	2580	210	420	421	577	ND
18	204000	175	390	430	530	572
22	31100	149	395	404	664	668
34	5710	120	388	515	591	620
14	2740	105	290	408	506	572
9	36300	123	351	449	543	ND
17	2180	79	329	421	527	572

<sup>a</sup> weight average molecular weight, determined by size exclusion chromatography in trichlorobenzene using polystyrene standard. <sup>b</sup> measured in solution <sup>c</sup> not determined.

#### 4. Brief Description of Drawings

FIG. 1 illustrates in cross-section a bi-layer EL device which can use a polymer in accordance with the present invention;

FIG. 2 illustrates a cross-section of a modified bi-layer EL device which can use a polymer in accordance with the present invention;

FIG. 3 illustrates a cross-section of a single-layer EL device which can use a polymer in accordance with the present invention;

FIG. 4 illustrates the absorption, emission, and photoluminescence spectra of polymer 22 and electroluminescence spectrum of single-layer EL device fabricated from polymer 22;

FIG. 5 illustrates the absorption, emission, and photoluminescence spectra of polymer 17 and electroluminescence spectrum of single-layer EL device fabricated from polymer 17; and

FIG. 6 illustrates the voltage-current density and luminance characteristics of a single-layer EL device fabricated from polymer 22.

**Parts List**

10	substrate
20	anode layer
30	hole transport layer
40	electron transport layer
50	EL medium
60	cathode
100	substrate
200	anode
300	hole transport layer
400	emissive layer
500	electron transport layer
600	EL medium
700	cathode
1000	substrate
2000	anode
3000	emitting layer
4000	cathode

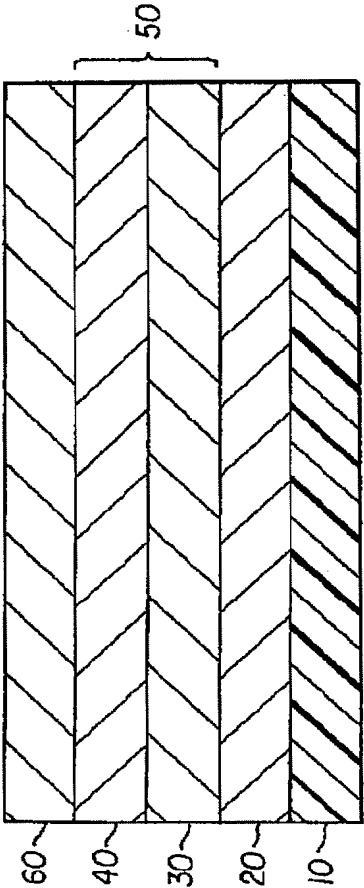


FIG. 1

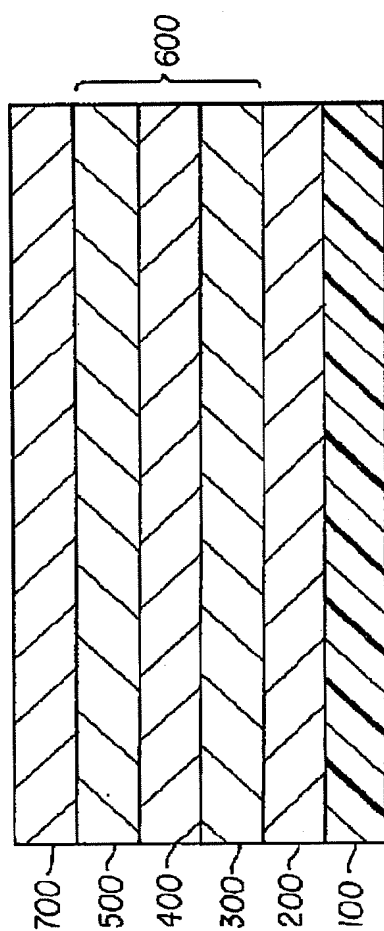


FIG. 2

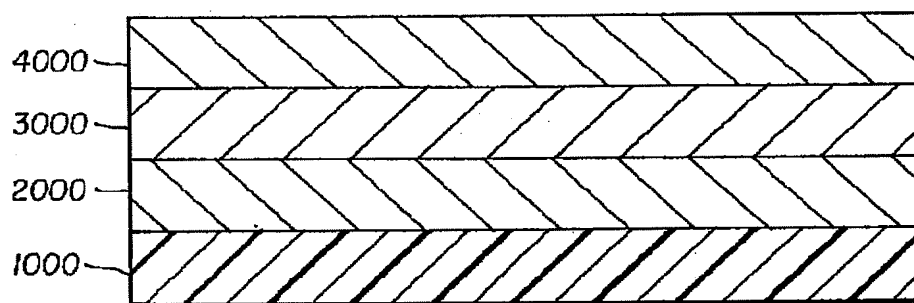


FIG. 3

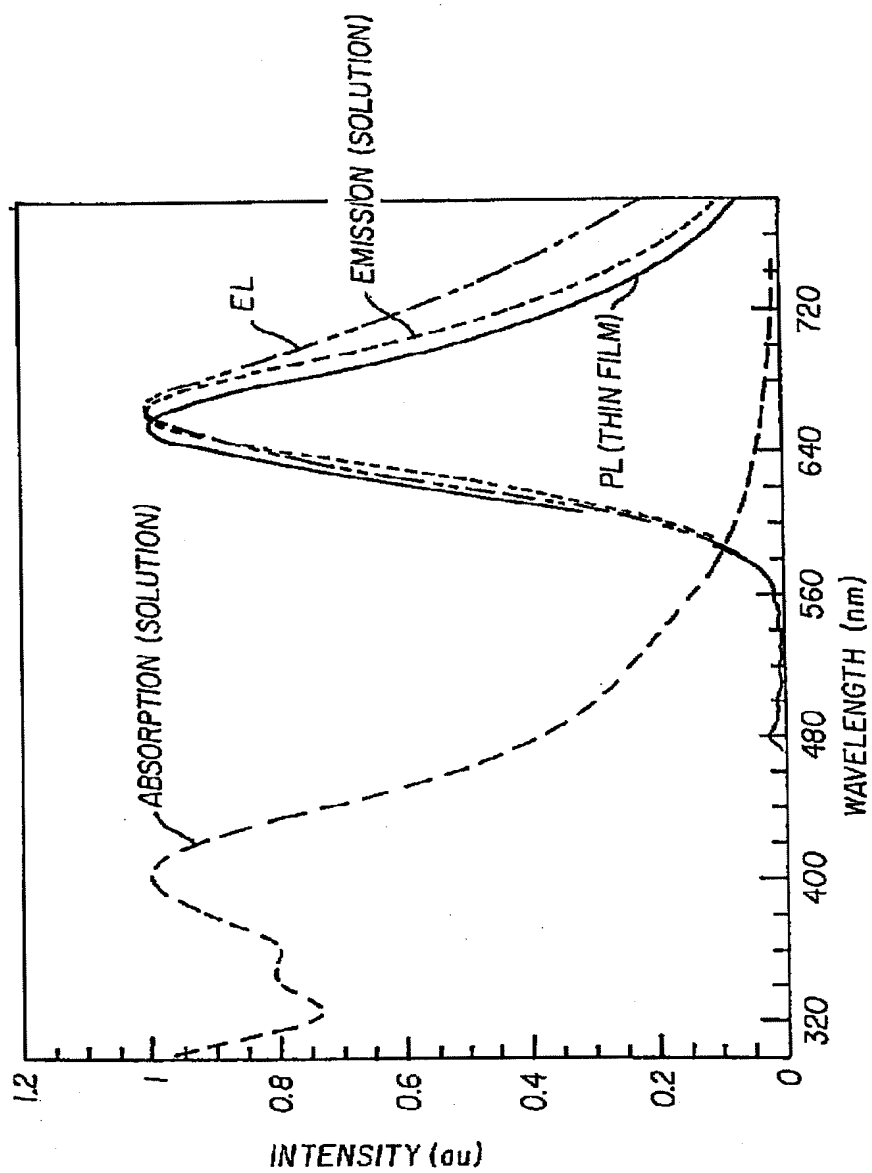


FIG. 4

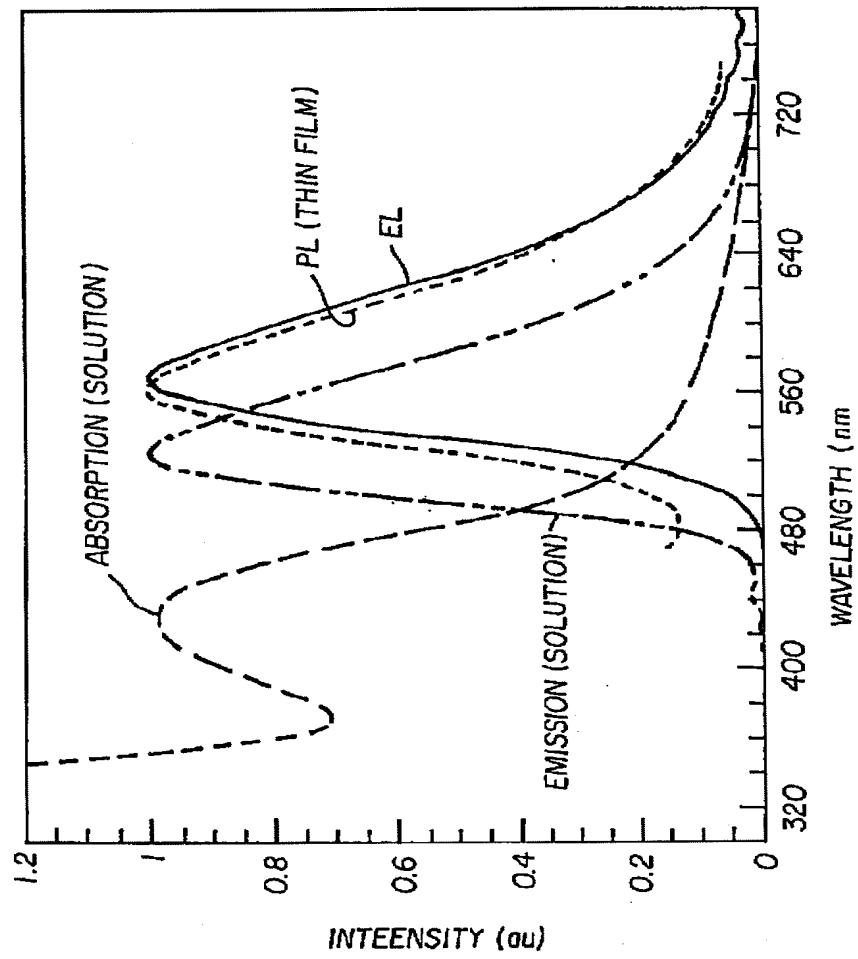


FIG. 5



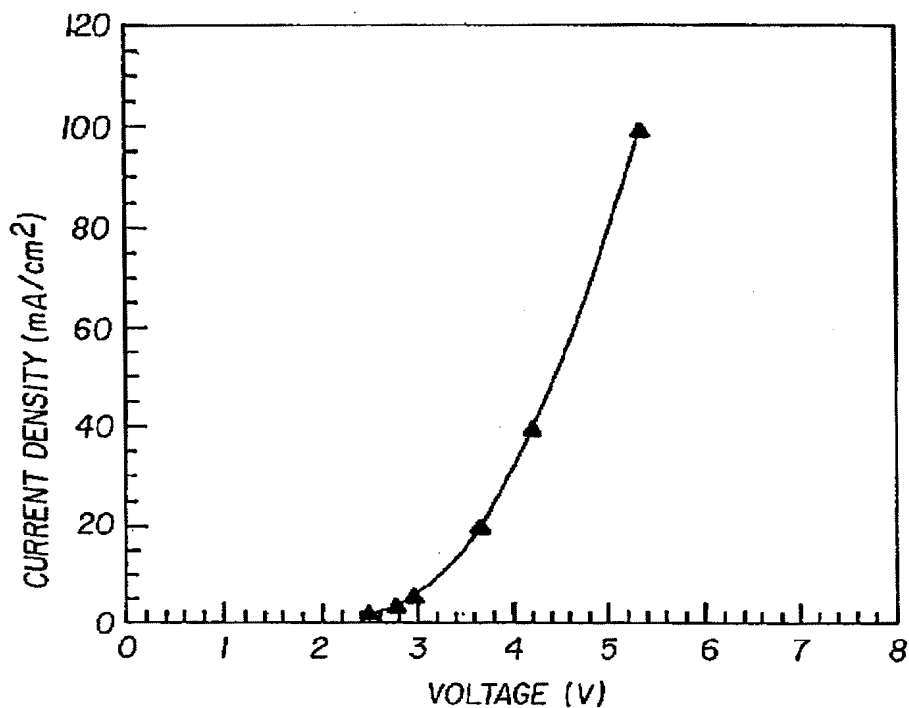
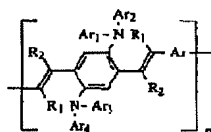


FIG. 6

## 1. Abstract

An electroluminescent device which includes an anode, a cathode, and a polymer luminescent material disposed between the anode and cathode, the polymer luminescent material having arylamine moiety has the molecular formula:



wherein:

R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are independently hydrogen, alkyl group of from 1 to 24 carbon atoms, or aryl or substituted aryl of from 6 to 40 carbon atoms, or heteroaryl or substituted heteroaryl of from 4 to 40 carbons, or a cyano group;

Ar<sub>1</sub>, Ar<sub>2</sub>, Ar<sub>3</sub>, Ar<sub>4</sub>, and Ar are each individually aryl or substituted aryl of from 6 to 40 carbon atoms; or a heteroaryl or substituted heteroaryl of from 4 to 40 carbons, or combinations thereof.

## 2. Representative Drawing

Fig. 1